

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-137-147>

УДК 620.193.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В ЗОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ЛИТИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТГА-ИССЛЕДОВАНИЙ

Е. В. Чихрай¹, Ж. А. Заурбекова^{1,2*}, С. К. Аскербек^{1,3}

¹ ТОО «Институт прикладных наук и информационных технологий», Алматы, Казахстан

² Филиал «Институт атомной энергии» НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

³ РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: zzha@physics.kz

Моделирование термогравиметрических экспериментов является неотъемлемым инструментом для понимания физических и химических процессов, протекающих во время исследований. Этот подход помогает улучшить качество данных и получить более полное представление о происходящих процессах во время термогравиметрического анализа.

В данной работе приведено описание процедуры моделирования ТГА-эксперимента на гравиметре Mettler Toledo TGA/DSC 3+, который совместно с масс-спектрометром, генератором влажности и аналитическими весами входит в состав аналитического комплекса ТиГРа (НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан). Приводится описание задачи моделирования процессов теплопереноса в гравиметре, процесса массопереноса реакционного газа и продуктов реакций в камере гравиметра, а также процессов химического взаимодействия литиевой керамики с реакционным газом во время проведения ТГА-экспериментов. В качестве продувочного газа рассматривался гелий с примесью кислорода и паров воды.

Расчеты, проведенные с использованием разработанной модели, показывают, что при скорости подачи продувочного газа 100 мл/сек градиент температуры по образцам будет составлять 2–2,5 °С, а скорость движения газа в засыпке не будет превышать 0,5 мм/сек. Установлено, что концентрации CO₂, уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне пробозабора масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз.

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO₂, СО и Н₂ в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, можно определять коэффициенты перерасчета концентраций в различных участках засыпки относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O₂ и H₂O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых. Разработанная модель имеет практический потенциал для дальнейшего расширения ее аналитических возможностей за счет уточнения списка химических реакций.

Ключевые слова: моделирование, метод конечных элементов, термогравиметрический анализ, литиевая керамика, реакционный газ.

ВВЕДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод анализа, в котором масса вещества измеряется как функция температуры и/или времени, при этом исследуемый образец нагревается по определенной температурной программе при контролируемой атмосфере внутри экспериментальной камеры.

ТГА широко применяется в различных областях, таких как материаловедение, химия, фармацевтика и др. Однако, для правильной интерпретации результатов ТГА, необходимо проводить моделирование процессов, которые происходят во время эксперимента. Существует несколько ключевых причин, почему моделирование процессов термогравиметрических экспериментов является важным:

1. *Оптимизация условий эксперимента:* Моделирование позволяет определить оптимальные условия

эксперимента, такие как скорость нагрева или температурный диапазон. Это может быть полезно для улучшения качества данных и повышения чувствительности метода. Моделирование позволяет определить оптимальные значения параметров, таких как длительность эксперимента и состав атмосферы, чтобы получить наиболее информативные данные и избежать возможных ошибок.

2. *Прогнозирование свойств материалов:* Моделирование процессов ТГА может помочь предсказать свойства материалов, таких как температура разложения и термическая стабильность. Это важно для разработки новых материалов с определенными свойствами.

3. *Сокращение времени и ресурсов:* Моделирование может сэкономить время и ресурсы, которые могут быть затрачены на проведение физических экспе-

риментов. Предварительное моделирование может помочь исключить неподходящие условия эксперимента и сосредоточиться только на наиболее перспективных вариантах.

4. *Объяснение неожиданных результатов:* Иногда результаты ТГА могут быть неожиданными или сложными для интерпретации. Моделирование может помочь объяснить эти результаты и понять, какие процессы или реакции могут вызвать такие изменения.

В целом, моделирование термогравиметрических экспериментов является неотъемлемым инструментом для понимания физических и химических процессов, протекающих во время исследований. Этот подход помогает улучшить качество данных и получить более полное представление о происходящих процессах во время термогравиметрического анализа.

Вычислительная гидродинамика (computational fluid dynamics (CFD) или трехмерное гидравлическое моделирование) – полезный инструмент для исследования физических явлений в процессах, которые включают перенос тепла и текучих субстанций (газа или жидкости) [1–5]. Применение CFD в калориметрии и гравиметрии является необходимым из-за сложной природы явлений нагрева, плавления и затвердевания, внутренних фазовых превращений в исследуемом материале, особенно в многокомпонентных системах, таких как: ортосиликат (Li_4SiO_4) и метатитанат (Li_2TiO_3) лития или их смесь. В качестве инструмента проектирования CFD имеет неоценимое значение для исследования физических явлений, исследования чувствительности процессов и виртуального планирования экспериментов термогравиметрии, калориметрии и систем выращивания кристаллов. Так, в [3, 4] исследовался рост кристаллов CdZnTe и с помощью CFD-моделирования описывались неочевидные явления в процессе строения граней. Авторы [4] с помощью CFD исследовали влияние схем прерывания роста на переохлаждение и стабильность зоны разделения фаз в CdTe . Как и в кристаллографии, в термогравиметрии CFD позволяет оценить зоны однородного нагрева печи, движение температурных фронтов внутри как монолитных, так и дискретных образцов, движение газовых потоков в порошкообразных средах и засыпках, а также движение фронтов фазовых превращений в них, т.е. вещи, которые недоступны обычным средствам и методам измерений [1, 2, 6, 7]. В качестве сред для разработки CFD моделей в большинстве случаев используются пакеты программ ANSYS [8, 2] и COMSOL Multiphysics [7, 9].

Понятно, что все примеры использования CFD-моделирования привязаны к уникальным геометриям и тепло-гидравлическим условиям моделируемого прибора или установки, но используемые параметры и подходы будут интересны при CFD-моделировании аналогичных систем и приборов. Моделирова-

ние процессов термогравиметрического эксперимента с образцами литиевой керамики – задача нетривиальная, так как требует учета синергетического взаимодействия процессов тепло-/массопереноса в твердых телах печи (камеры) гравиметра и в потоках реакционного газа, обдувающего тигель с образцами, а также учета химического взаимодействия газообразных продуктов реакционного газа с материалом образцов. Рабочая камера, особенно у высокотемпературных гравиметров, с температурой нагрева до 1600 °C, имеет сложную конструкцию, что обусловлено наличием в печи внутренних рефлекторов, экранов и т.п. Поэтому создание адекватной геометрической модели для таких гравиметров можно считать отдельной важной и трудоемкой задачей. Сама по себе геометрия рабочей камеры и ее компьютерное описание, обладают самостоятельной ценностью, поскольку могут быть использованы во множестве других аналогичных задач.

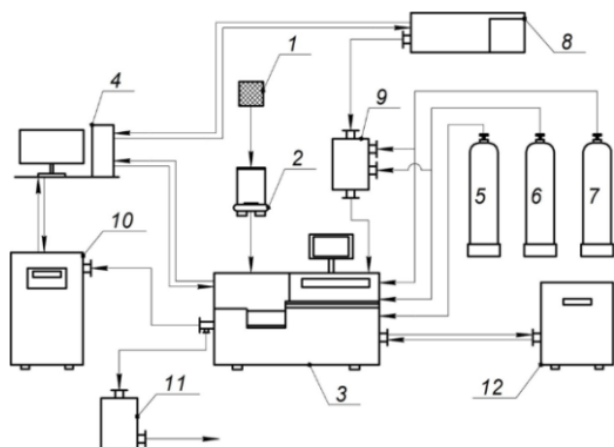
В настоящей работе впервые предпринята попытка в среде COMSOL Multiphysics создать воспроизводимую модель CFD расчета температурных полей и газовых потоков термогравиметра Mettler-Toledo DSC-3+ с образцами литиевой керамики в виде засыпки шариками, а также дополнить CFD-модель возможностью учета температурно-зависимых гибридных химических реакций компонентов продувочного газа с образцом.

МЕТОДЫ

Гравиметр Mettler Toledo TGA/DSC 3+ совместно с масс-спектрометром, генератором влажности и аналитическими весами входит в состав аналитического комплекса ТиГРа (НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан) [10]. Данный комплекс позволяет проводить одновременно 3 метода анализа: термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и газовую масс-спектрометрию в диапазоне температур от 22 до 1600 °C, согласно заданной температурой программе. Скорость нагрева исследуемого образца может задаваться в диапазоне от 0,02 до 100 °C/мин с шагом 0,01 °C/мин. Состав газовой среды, влажность и условия проведения экспериментов могут задаваться оператором.

На сегодняшний день на установке ТиГРа были проведены исследования по определению теплофизических характеристик (теплоемкости, температуры плавления, теплоты фазовых переходов и др.) образцов оловянно-литиевой эвтектики различного состава [11–14]. Также исследовалась высокотемпературная коррозия графита марки IG-110, используемого в реакторных установках [15].

На рисунке 1 представлена общая принципиальная схема установки ТиГРа. На рисунке 2 показана рабочая камера гравиметра Mettler Toledo TGA/DSC 3+, входящего в состав установки.



1 – образец; 2 – аналитические весы; 3 – термогравиметрический анализатор; 4 – ПК; 5 – реагирующий газ; 6 – продувочный газ; 7 – защитный газ; 8 – генератор влажности; 9 – бак приготовления парогазовой смеси; 10 – масс-спектрометр; 11 – газовый фильтр; 12 – криостат

Рисунок 1. Схема установки ТГ/А

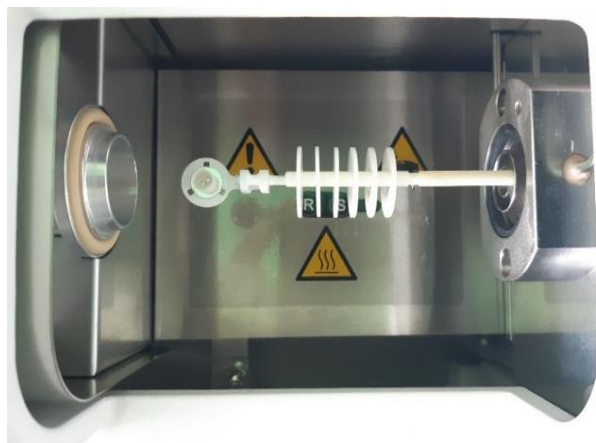


Рисунок 2. Печь TGA/DSC 3+ в открытом состоянии

Для проведения моделирования процессов, происходящих в ТГА-экспериментах, была построена трехмерная модель печи гравиметра TGA/DSC 3+ встроенными средствами COMSOL Multiphysics. Твёрдотельные элементы модели, обозначенные как Solid_1 и Solid_2, показаны на рисунке 3. Элемент Solid_1 включает в себя левый и правый рефлексоры с дисками, входную трубку, держатель образцов, тигель с образцами, нагреватель, концевые поверхности излучения. Solid_2 включает трубу печи с входными и выходными отверстиями. Fluid – газовая полость печи, полученная логическим вычитанием твердотельных областей между Solid_2 и Solid_1.

Понятно, что нет смысла вводить в рассматриваемую модель обширную реальную конструкцию печи, а следует ограничиться только ее высокотемпературной частью. Для создания адекватной геометрии модели принципиально важно сохранить геометрические размеры внутренней области печи (объем, размеры и положение компонентов, рефлексоры, держатель образцов, тигель), а также на внешней поверхности – нагреватель, теплоизоляция, при этом мини-

мизировать количество несущественных компонентов. Окончательный вид разработанной геометрии представлен на рисунке 4.

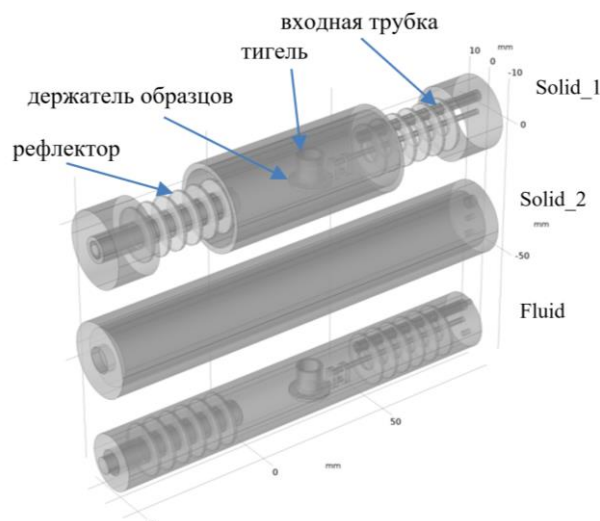


Рисунок 3. Геометрия модели высокотемпературной печи гравиметра TGA/DSC 3+ с прорисованными скрытыми элементами

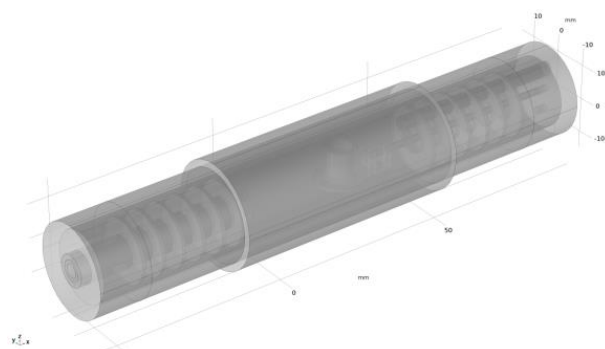


Рисунок 4. Геометрия модели высокотемпературной печи гравиметра TGA/DSC 3+ в сборе (в снаряженном состоянии)

Моделируемый ТГА-эксперимент состоит в следующем. Образец, засыпка из 230 шариков литиевой керамики ортосиликата лития диаметром 1 мм, помещается в тигель из оксида алюминия, который устанавливается на держатель образцов в печи (прибор выключен, нагрев печи отключен). Далее включается прибор, начинается продувка печи с образцами подготовленным реакционным газом (обычно это гелий с добавками кислорода, паров воды и т.п.) и запускается программа нагрева образца. Вес образца и тигля регистрируется с точностью 1 мкг в ходе всего эксперимента. Также регистрируется температура образца и масс-спектр газовой среды в продувочном газе на выходе печи (в имеющемся варианте гравиметра существует такая возможность). Давление реакционного газа в печи не превышает атмосферного, скорость потока газов составляет 100 мл/мин.

Задача состояла в создании модели, описывающей распределение температуры по всей геометрии,

приведенной на рисунке 4 (включая исследуемые образцы литиевой керамики), а также распределение скорости и направления потоков реакционного газа в газовой области печи в ходе ее разогрева до температуры 1250 °С.

Моделирование проводилось с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics [9], предназначенного для моделирования комплексных физических задач. Для моделирования теплопереноса использовалась аналитическая система фундаментальных уравнений теплопереноса, приведенная ниже (модуль Heat Transfer in Fluids), учитывающая теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение. Использовался модуль Nonisothermal Flow, объединяющий уравнения теплопроводности в твердой и газовой средах с уравнением Навье-Стокса (модуль Laminar Flow) для ламинарного потока реакционного газа внутри печи.

Стандартные уравнения теплопроводности и конвекции [9], использованные в модели выглядят следующим образом:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_p + Q_{vd},$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T,$$

где ρ – плотность (кг/м³); C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении (Дж/(кг·К)); T – абсолютная температура (К); \mathbf{u} – вектор скорости (м/с); \mathbf{q} – вектор теплового потока (Вт/м²); Q – внутренние источники тепла (Вт/м³); Q_p – тепло, вызванное давлением (Вт/м³); Q_{vd} – тепло внутреннего трения (Вт/м³); k – теплопроводность (Вт/(м·К)).

Уравнения для теплопередачи излучением с поверхностей [9], использованные в модели:

$$-n \cdot \mathbf{q} = \varepsilon (G - e_b(T)),$$

$$(1 - \varepsilon)G = j - \varepsilon e_b(T),$$

$$G = G_m(j) + G_{amb} + G_{ext},$$

$$G_{amb} = F_{amb} e_b(T_{amb}),$$

$$G_{ext} = G_{extDir} + G_{extDiff},$$

$$e_b(T) = n^2 \sigma T^4,$$

где n – показатель преломления для прозрачной среды (безразмерный); ε – коэффициент излучения поверхности (безразмерный); μ – динамическая вязкость (Па·с); G – падающий поток (Вт/м²); j – поток излучения (Вт/м²); G_{amb} – поток внешней среды (Вт/м²); G_{ext} – внешний поток (Вт/м²); G_m – взаимное поверхностное излучение (Вт/м²); F_{amb} – фактор внешнего вида (безразмерный); T_{amb} – температура внешней среды (К); σ – постоянная Стефана-Больцмана (Вт/(м²·К⁴)); $e_b(T)$ – полная мощность излучения черного тела (Вт/м²); ∇ – оператор дифференцирования, Набла (м⁻¹).

Уравнениями для ламинарного потока являются уравнения Навье-Стокса для сохранения импульса и уравнения непрерывности для сохранения массы [9]:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \\ = \nabla \cdot \left[-p \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] + \\ + F + \rho g + \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \end{aligned}$$

Для моделирования тепловых и газодинамических процессов использовалась трехмерная геометрия системы в размерах, как показано на рисунках 3–4.

Описание сред

Все элементы печи (основная труба, трубки и диски рефлекторов, держатель образцов, тигель) изготовлены из высококачественного оксида алюминия (стандартный материал библиотеки COMSOL).

Засыпка из шариков литиевой керамики (pebble bed) (рисунок 5) в модели описывалась как пористая среда Porous Medium с объемной долей литиевой керамики 0,63 (т.е. доля пор равна 0,37 [16]). Ортосиликат лития в модели описывается как стандартный материал из библиотеки материалов COMSOL. Более точное определение теплофизических свойств образца в данной модели не существенно, ввиду его незначительного влияния на свойства теплопереноса (температуру и газовые потоки) в ходе ТГА-эксперимента. Засыпка обладает высокой газовой проницаемостью для реакционного газа.

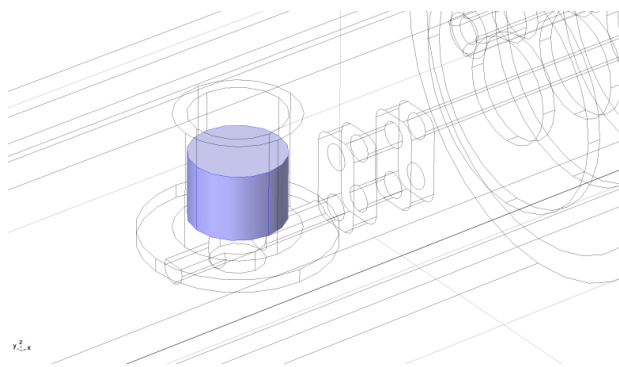


Рисунок 5. Засыпка образцов литиевой керамики в модели представлена как гомогенная пористая среда

Продувочный и реакционный газ в модели описан как гелий с примесью кислорода и паров в ламинарном потоке под действием входного давления, источников тепла и силы тяжести. Все твердые среды (материалы), описываются как Solid-элементы со способностью излучать и принимать тепловую энергию по закону Стефана-Больцмана.

Источник тепла

На рисунке 6 указано расположение нагревателя – единственного источника тепла в модели. Согласно расчетам, максимальная удельная мощность нагревателя, обеспечивающая нагрев печи до 1250 °С, равна

18 Вт/см³. При этом внешняя поверхность нагревателя в модели описана как идеальный теплоизолятор, а остальные свободные наружные поверхности печи (серые поверхности на рисунке 6) описываются как излучающие во внешнюю среду поверхности с излучательной способностью $\varepsilon=0,3$. Все внутренние поверхности печи из оксида алюминия имеют излучательную способность $\varepsilon=0,6$.

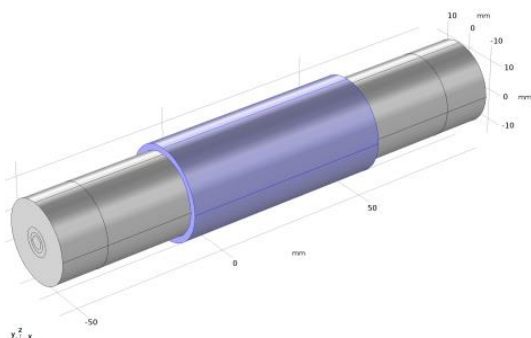


Рисунок 6. Источник тепла в модели

Источник и сток реакционного газа

Подача реакционного газа во входную трубку (правый рефлектор) производится с правой боковой стенки модели через отверстие диаметром 2 мм (рисунок 3). Скорость подачи равна 100 мл/мин. Далее газ движется по трубке и выходит в полость печи на расстоянии примерно 20 мм от верхнего края тигля с образцами. Выход газа из зоны нагрева производится через трубку левого рефлектора, в которой конечный диаметр (на левой поверхности) равен 4 мм (рисунок 3).

Начальные и граничные условия

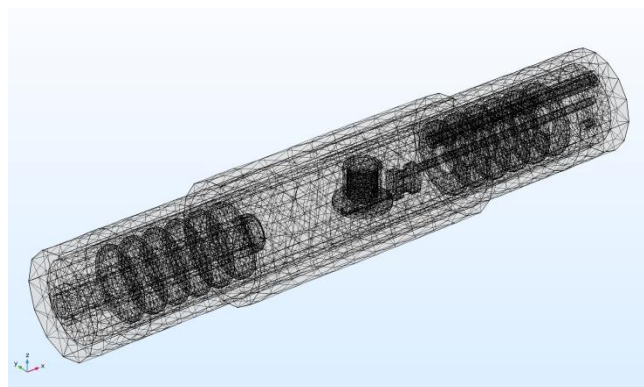
В начальном состоянии все элементы устройства находятся при комнатной температуре, давление рабочей смеси равно 100 кПа. Отвод тепла от нагретых тел осуществляется излучением горячих частей по закону Стефана-Больцмана. Излучательные поверхности описаны как излучающие тепло диффузионно только наружу, но воспринимающие аналогичное излучение от других поверхностей. Эмиссионная способность поверхности засыпки образцов керамики равна $\varepsilon = 0,85$.

Здесь и далее использовалась стандартная библиотека материалов COMSOL для оксида алюминия, гелия и литиевой керамики. Это означает, что все необходимые для теплового расчета параметры (теплопроводность k , теплоемкость при постоянном давлении C_p и плотность ρ) и их температурные зависимости взяты из апробированного источника. Для гелия дополнительно использовалась динамическая вязкость μ .

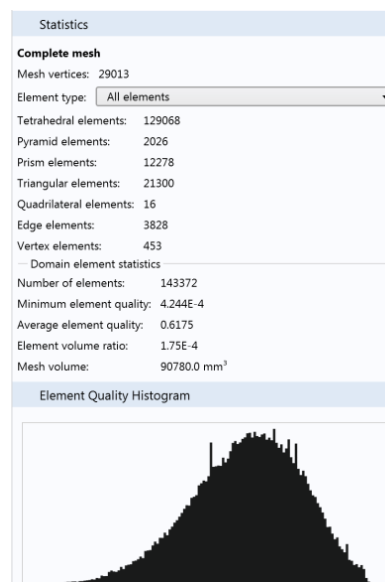
Конвективный поток рабочей смеси описывается как ламинарный, протекающий под действием входной энергии газонапуска, силы тяжести и нагрева. Движение гелия в приповерхностных слоях гелий-оксид алюминия описывается как ламинарное, с учетом поверхностного трения.

Аппроксимация конечными элементами

Следующим важным шагом в создании работоспособной и устойчивой модели является – разбиение созданной геометрии модели сеткой конечных элементов. Следует заметить, что почти все автоматические сетки, так называемые «Physics controlled mesh», оказались неудовлетворительными для данной задачи. Пример оптимальной сетки, построенной на ручной, по-доменной аппроксимации, а также ее параметры, приведены на рисунке 7. Здесь имеется в виду, что аппроксимация проводилась не автоматически по всей геометрии модели, а с выбранными вручную оптимальными параметрами сетки для каждого отдельного домена (элемента геометрии и соответствующего материала).



а)



б)

Рисунок 7. Рабочая сетка аппроксимации (meshing) (а) и ее параметры (б)

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчет проводился как в режиме стационарного состояния (температурных полей в керамике и в газовом потоке и картины устоявшегося течения газа в газовой полости печи) так в режиме Time Dependent.

В качестве начальных значений было принято, что в момент времени $t=0$ все тела в системе нагреты до комнатной температуры, при этом газ не движется и находится под давлением 100 кПа по всей длине трубы (без учета гидростатической добавки).

На рисунке 8 приведены результаты расчета распределения температуры по печи через 2000 с после включения нагрева. При этом поле скоростей реакционного газа выглядит так, как показано на рисунке 9.

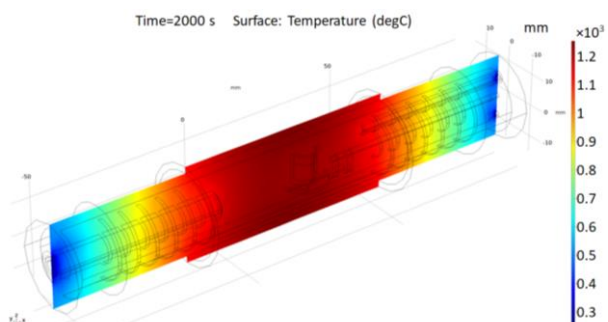


Рисунок 8. Распределение температуры печи через 2000 с после включения нагрева (стационарное значение)

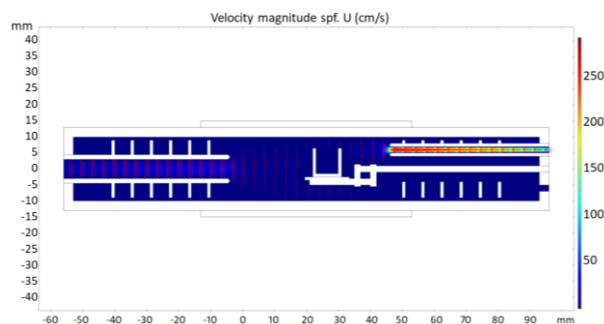
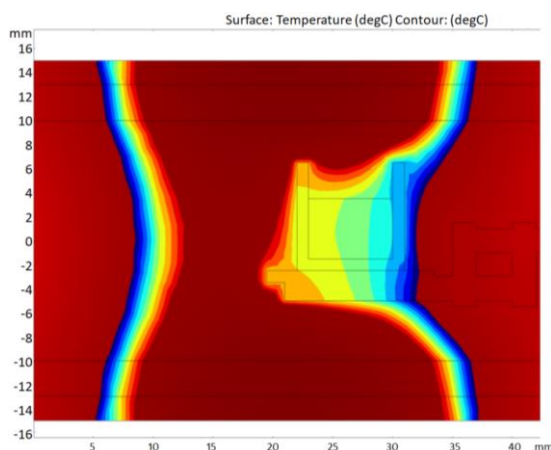
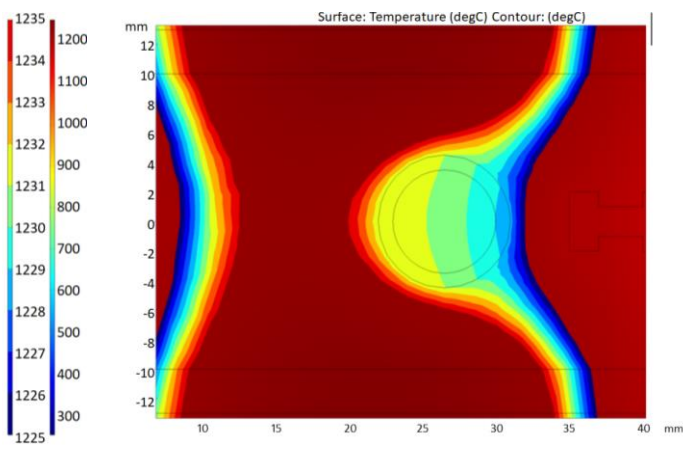


Рисунок 9. Общий вид распределения скоростей и направлений потока по камере гравиметра при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин

Как видно из рисунка 9, при скорости подачи рабочей смеси 100 мл/мин на входном фланце печи, скорость течения газа на выходе входной трубки достигает 300 см/с, при этом в области тигля и образцов керамики формируется перепад температур 2 °С. Более подробные картины распределения температур и скоростей в зоне тигля с образцами приведены ниже на рисунках 10 и 11.

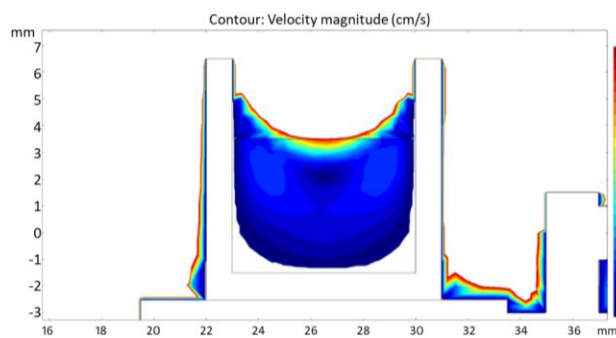


а)

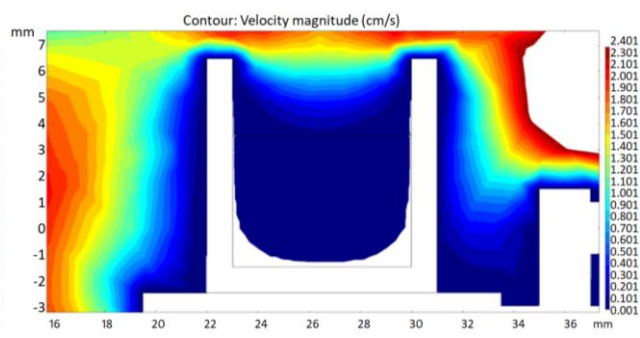


б)

Рисунок 10. Стационарное распределение температуры по тиглю с образцами при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин: а) вертикальное сечение, $Y=0$; б) поперечное сечение, $Z=0$



а) в диапазоне до 0,5 мм/с



б) в диапазоне до 24 мм/с

Рисунок 11. Стационарное распределение скорости потока реакционного газа по тиглю с образцами литиевой керамики при скорости подачи реакционной смеси 100 мл/мин

На рисунке 12 приведено графическое отображение векторов и величины скорости движения продувочного газа в засыпке. Из рисунка видно, что в засыпке вполне сохраняется вихревая структура газовых потоков, хотя максимальная средняя скорость газа в засыпке ниже скорости на ее поверхности на 1–2 порядка. Как показывают расчеты, скорость в засыпке вполне предсказуемо зависит от радиуса одиночного шарика керамики (или пористости засыпки). Также видно, что в нижних углах засыпки образуются застойные зоны, и находящиеся там образцы могут избежать химического воздействия реакционного газа.

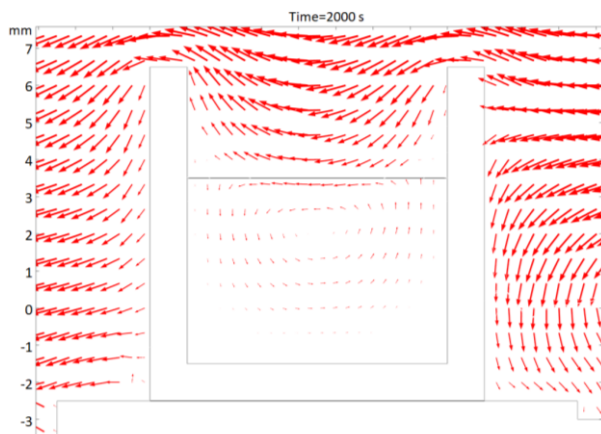


Рисунок 12. Графическое отображение векторов и величины скорости движения продувочного газа в засыпке

На рисунке 13 показан график распределения x -компоненты скорости газа по диаметру засыпки, равному 7 мм, на разных высотах засыпки.

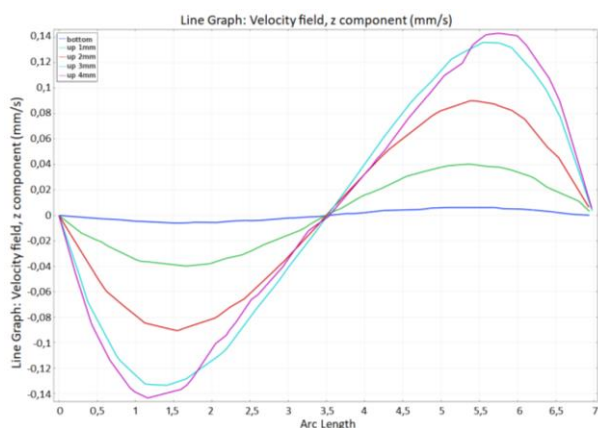
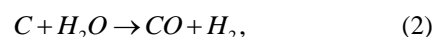


Рисунок 13. Распределение z -компоненты скорости по ширине засыпки (в x -плоскости)

Дальнейшее развитие модели проводится путем дополнения ее средствами описания химических реакций (модуль Chemistry) и переноса инертным продувочным газом (в рассматриваемом случае это гелий), реагирующих с засыпкой и друг с другом активных газов – кислорода, водяного пара, CO, CO₂ и H₂

(модуль Transport of Diluted Species – TDS (перенос растворенных веществ)). Причем модуль TDS обладает возможностью описания химических реакций в пористых средах и в средах с регулярной структурой, типа засыпки из шариков одного или нескольких диаметров. В рассматриваемом случае с помощью домена Porous Media описывается засыпка из шариков ортосиликата лития.

Как известно, метатитанат лития термостабилен и химически инертен почти до 1400 °С, чего нельзя сказать об образцах ортосиликата лития Li₄SiO₄, который и при комнатной температуре довольно активно сорбирует из воздуха пары воды и CO₂ с образованием карбоната лития Li₂CO₃ и гидроксида лития LiOH в приповерхностных областях и в порах [17]. Причем, как показывают исследования, сорбированный углерод в Li₄SiO₄ в значительном количестве присутствует на поверхности в виде сорбционно-десорбционных C-C связей [18]. Поэтому исследование химизма в поведении Li₄SiO₄ методами термогравиметрии совместно с масс-спектрометрией вполне целесообразно. Следовательно, в рассматриваемую модель целесообразно включить две поверхностные реакции:



которые являются наиболее типичными реакциями для углерод-содержащих материалов, имеющих Аррениусовскую зависимость скорости реакции от температуры.

Далее в разработанную термо-газодинамическую модель были добавлены два физических модуля Chemistry и TDS. Далее в статье приводятся несколько иллюстрационных результатов по расчету процесса газовой выделения CO₂ из засыпки массой 0,29 г шариков ортосиликата лития диаметром 1 мм после запуска реакционного газа. На рисунке 14 показан профиль концентрации CO₂ в тигле установки TGA при стационарной температуре 600 °С в засыпке и над ней на момент 200 с после начала напуска гелия с примесью O₂. Красными стрелками обозначено направление и скорость продувки.

На рисунке 15 показана динамика протекания реакции (1) во времени по мере «выгорания» углерода в литиевой керамике. Из рисунка видно, что концентрации CO₂, уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне измерения масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз. Таким образом, соотношения амплитуд пиков выделения газа, зарегистрированные в данной точке относительно такого же пика над образцом, являются постоянными для каждой точки печи. Аналогичные результаты можно получить для всех газов, участвующих в реакциях (1)–(2).

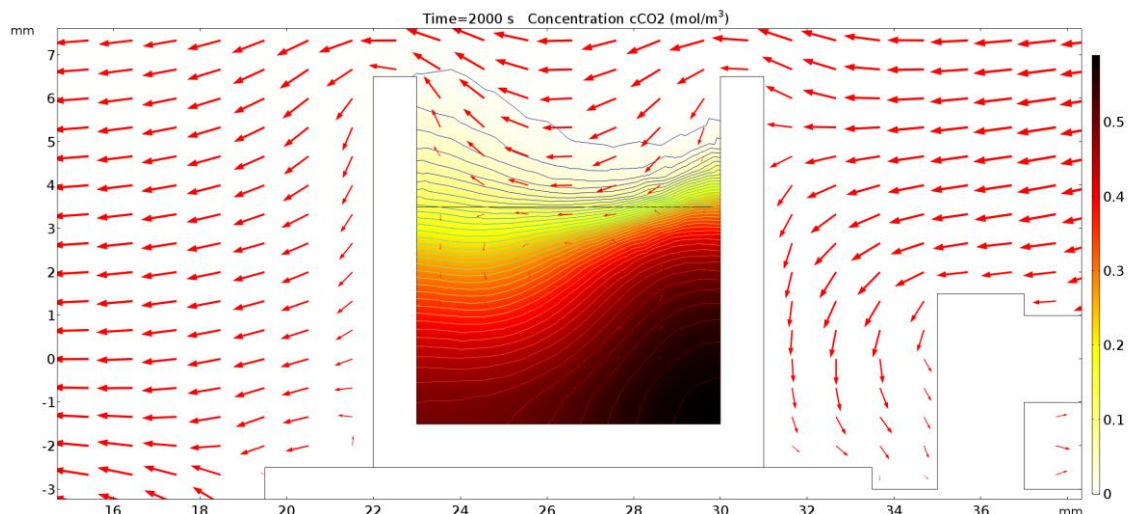


Рисунок 14. Концентрация CO_2 по сечению тигля с Li_4SiO_4 через 200 с после начала реакции при температуре 600°C . Высота засыпки 5 мм

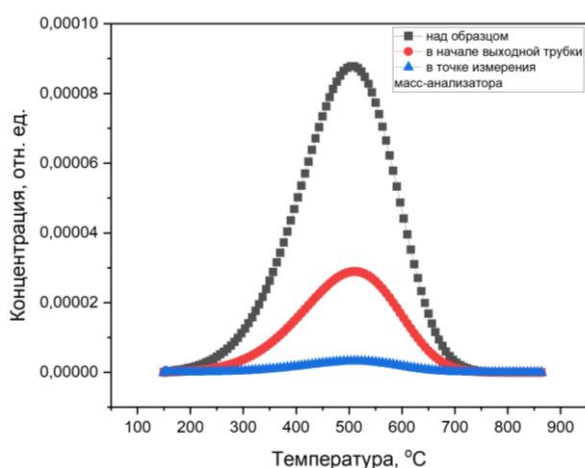


Рисунок 15. Кривые изменения выхода CO_2 из засыпки ортосиликата лития от температуры при линейном нагреве $40^\circ\text{C}/\text{мин}$

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO_2 , CO и H_2 в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, возможно определять коэффициенты перерасчета концентраций относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно также определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O_2 и H_2O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых.

Стоит отметить, что данная модель может быть достаточно просто настроена на симуляцию ТГА исследований любых других твердотельных образцов и их химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана модель для описания процессов разогрева и газового массопереноса в высокотемпературной печи термогравиметра TGA/DSC 3+, позволяющая рассчитать поля температур и скоростей газовых потоков, а также процессов химического взаимодействия литиевой керамики с реакционным газом во время проведения ТГА-экспериментов в любой пространственной точке печи для заданных значений скорости подачи реакционного газа, его входной температуры и мощности нагревателя.

2. Расчеты, проведенные с использованием разработанной модели, показывают, что при скорости подачи реакционного газа 100 мл/сек градиент температуры по образцам будет составлять $2\text{--}2,5^\circ\text{C}$, а скорость движения газа в засыпке не будет превышать $0,5\text{ мм/сек}$. Для снижения градиента температуры по засыпке образцов следует снизить скорость подачи реакционного газа. Для прецизионных измерений, требующих сильной температурной однородности образцов, рекомендуется реакционный газ подавать на второй вход камеры – "Продувочный газ".

3. Установлено, что концентрации CO_2 , уносимого потоком гелия, над засыпкой и в зоне выхода (в зоне измерения масс-анализатора) при различных температурах могут отличаться до 22 раз.

Таким образом, с помощью разработанной модели можно рассчитывать концентрации CO_2 , CO и H_2 в любой точке печи термогравиметра непосредственно над исследуемым образцом, внутри и/или вне засыпки, в области напуска реакционной смеси и в области пробозабора масс-анализатора и т.д. Также, при необходимости, возможно определять коэффициенты перерасчета концентраций относительно измеренного значения. С помощью данной модели можно определить параметры химических реакций – начальную концентрацию углерода в засыпке, энергию активации реакций и концентрацию примесей O_2

и H_2O в продувочном гелии, добиваясь совпадения расчетных и зарегистрированных с помощью масс-анализатора кривых.

Разработанная модель имеет практический потенциал для дальнейшего расширения ее аналитических возможностей за счет уточнения набора необходимых химических реакций и типов взаимодействующих газов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Комитета на-
уки Министерства образования и науки Республики
Казахстан в рамках проекта AP14871241.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Kononov, G.V., Kosovtseva, T.R., Tsybizov, A.V. Numerical simulation of gas dynamics of in-furnace chamber // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). – 2019. – Т. 10. – Issue 2. – P. 1251–1257.
2. Бугрин, И.С. Денисов, М.А. Соловьев, К.Г. Разработка математической модели нагревательной печи с использованием математического пакета ANSYS / Уральский федеральный университет, 2012 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/27861/1/ivmim_2011_22.pdf. (Дата обращения 05/08/2023). [Bugrin, I.S. Denisov, M.A. Solov'ev, K.G. Razrabotka matematicheskoy modeli nagrevatel'noy pechi s ispol'zovaniem matematicheskogo paketa ANSYS / Ural'skiy federal'nyy universitet, 2012 g. [Electronic resource]. Access mode: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/27861/1/ivmim_2011_22.pdf. (Date Accessed 05/08/2023). (In Russian)]
3. Lin, K., et al. Numerical methods for industrial vertical Bridgman growth of (Cd,Zn)Te / K. Lin, S. Boschert, P. Dold, K.W. Benz, O. Kriessl, A. Schmidt, K.G. Siebert, G. Dziuk // Journal of Crystal Growth. – 2002. – Т. 173. – P. 237–239.
4. Liu, X., Jie, W., Zhou, Y. Numerical analysis on HgCdTe growth by ACRT-VBM / Journal. Crystal Growth. – 2000. – Т. 219. – P. 22–34.
5. Kuppuraio, S., Brandon, S., Derby, J.J. Analysis of interrupted growth strategies for cadmium telluride and cadmium zinc telluride / Journal of Crystal Growth. – 1996. – Т. 158. – P. 459–470.
6. Reed, M.D., Szeles, Cs., Cameron, S.E. Computational modeling of heat transport in a multi-zone high-pressure vertical electro-dynamic gradient CdZnTe furnace / Journal. Crystal Growth. – 2006. – Т. 289. – P. 494–501.
7. Liu Jing, et al. Numerical Simulation to Optimize Heating System in Vacuum Carburizing Furnace / Liu Jing, Li Jia-dong, Wang Hao-jie, Wang Zhao-dong // Journal of Northeast University (Natural Science). – 2019. – Т. 40. – P. 641–645.
8. ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide [Electronic resource]. Access mode: https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/ug/main_pre.htm. (Date Accessed 05/08/2023).
9. COMSOL Multiphysics Simulation Software / Software Developers web-site [Electronic resource]. Access mode: <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics> (Date Accessed 11.05.2023).
10. Gordienko, Yu., et al. Research facilities of IAE NNC RK (Kurchatov) for investigations of tritium interaction with structural materials of fusion reactors / Gordienko Yu., Ponkratov Yu., Kulsartov T., Zaurbekova Zh., Koyanbayev Ye., Chikhray Ye. // Fusion Science and Technology. – 2020. – Т. 76 (6). – P. 703–709.
11. Ponkratov, Y., et al. Methodology of Corrosion Testing of Nuclear and Fusion Reactors Materials Using TGA/DSC and MS Complex Techniques / Ponkratov Y., Bochkov V., Samarkhanov K., Karambayeva I., Askerbekov S. // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2019. – Т. 21. – P. 35–40.
12. Tazhibayeva, I., et al. Study of liquid tin-lithium alloy interaction with structural materials of fusion reactor at high temperatures / Tazhibayeva I., Ponkratov Y., Lyublinksky I., Gordienko Y., Vertkov A., Tulubayev Y., Samarkhanov K., Bochkov V., Kozhakhmetov Y., Orazgaliyev N. // Nuclear Materials and Energy. – 2022. – Т. 30. – 101152.
13. Ponkratov, Yu.V., et al. Investigation of the interaction of liquid tin-lithium alloy with austenitic stainless steel at high temperatures / Ponkratov Yu.V., Samarkhanov K.K., Baklanov V.V., Gordienko Yu.N., Kenzhina I.E., Bochkov V.S., Tulubayev Ye.Yu., Orazgaliyev N.A., Saparbek E. // Fusion Engineering and Design. – 2023. – Т. 191. – 113560.
14. Bochkov, V., et al. Determination of thermophysical properties of prototypes of tin-lithium alloy by differential scanning calorimetry / V. Bochkov, Y.u. Ponkratov, N. Nikitenkov, Y.u. Baklanova, Y.u. Gordienko, T. Ye, K. Samarkhanov, I. Karambayeva // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Т. 2155. – P. 012016.
15. Chikhray, Y., et al. Hydrogen isotopic effect during the graphite high-temperature corrosion in water vapours / Chikhray Y., Askerbekov S., Kenzhina I., Gordienko Yu., Bochkov V., Nesterov E., Varlamova N. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44 (55). – P. 29365–29370.
16. Gan, Y. et al. / Yixiang Gan, Marc Kamlah, Jörg Reimann // Fusion Engineering and Design. – 2010. – Т. 85. – P. 1782–1787.
17. Qi, Z., et al. Analysis of CO_2 sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li_4SiO_4 / Qi, Z., Daying, H., Yang, L., Qian, Y., & Zibin, Z. // AIChE Journal. – 2012. – Т. 59(3). – P. 901–911.
18. Zarins, Arturs, et al. Influence of chemisorption products of carbon dioxide and water vapour on radiolysis of tritium breeder / Arturs Zarins, Gunta Kizane, Arnis Supe, Regina Knitter, Matthias H.H. Kolb, Juris Tiliks Jr., Larisa Baumanne // Fusion Engineering and Design. – 2014. – Т. 89. – P. 1426–1430.

ТГА-ЗЕРТТЕУЛЕР ЖҮРГІЗУ КЕЗІНДЕ ЛИТИЙ КЕРАМИКА ҮЛГІЛЕРІН ОРНАЛАСТЫРУ
АЙМАҒЫНДА ТЕМПЕРАТУРА ӨРІСТЕРІН ЖӘНЕ ГАЗ-ДИНАМИКАЛЫҚ
АҒЫНДАРДЫ МОДЕЛЬДЕУ

Е. В. Чихрай¹, Ж. А. Заурбекова^{1,2*}, С. К. Аскербеков^{1,3}

¹ «Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты» ЖШС, Алматы, Қазақстан

² «Атом энергиясы институты» филиалы, ҰЯО ҚР, Курчатов, Қазақстан

³ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: zzha@physics.kz

Термогравиметриялық эксперименттерді модельдеу зерттеу барысында болатын физикалық және химиялық процестерді түсінудің ажырамас құралы болып табылады. Бұл тәсіл деректердің сапасын жақсартуға және термогравиметриялық талдау кезінде болып жатқан процестер туралы толық түсінік алуға көмектеседі.

Бұл жұмыста Mettler Toledo TGA/DSC 3+ гравиметріндегі ТГА-экспериментті модельдеу процедурасының сипаттамасы келтірілген, ол масс-спектрометрмен, ылғалдылық генераторымен және аналитикалық таразымен бірге ТиГРа аналитикалық кешенінің құрамына кіреді (ҚР ҰЯО, Курчатов, Қазақстан). Гравиметрдегі жылу беру процестерін модельдеу міндеті, реакциялық газды жаппай тасымалдау процесі және гравиметр камерасындағы реакциялар өнімдері, сондай-ақ ТГА-эксперименттерін жүргізу кезінде литий керамикасының реакциялық газбен химиялық әрекеттесу процестері сипатталған. Оттегі мен су буларының қоспасы бар гелий үрлеу газы ретінде қарастырылды.

Әзірленген модельді қолдана отырып жүргізілген есептеулер көрсеткендей, үрлеу газының жылдамдығы 100 мл/сек болғанда, үлгілер бойынша температура градиенті 2–2,5 °C болады, ал толтырудағы газдың жылдамдығы 0,5 мм/сек аспайды. Гелий ағынымен толтырылған қабаттың үстінде және шығу аймағында (масса анализатордың сынама алу аймағында) әртүрлі температурада тасымалданатын CO₂ концентрациясы 22 есеге дейін өзгеруі мүмкін екендігі анықталды. Осылайша, әзірленген модельдің көмегімен термогравиметр пешінің кез келген нүктесінде CO₂, CO және H₂ концентрациясын тікелей зерттелетін үлгінің үстінде, толтырғыштың ішінде және/немесе сыртында, реакция қоспасын жіберу аймағында және масс-анализаторды сынау аймағында және т. б. есептеуге болады. Сондай-ақ, қажет болған жағдайда өлшенген мәнге қатысты толтырудың әртүрлі учаскелеріндегі концентрацияны қайта есептеу коэффициенттерін анықтауға болады. Осы модельдің көмегімен химиялық реакциялардың параметрлерін анықтауға болады-толтырудағы көміртектің бастапқы концентрациясы, реакциялардың активтену энергиясы және үрлеу гелийіндегі O₂ және H₂O қоспаларының концентрациясы, есептелген және массалық анализатордың көмегімен тіркелген қисықтардың сәйкестігіне қол жеткізуге болады. Әзірленген модель химиялық реакциялар тізімін нақтылау арқылы оның аналитикалық мүмкіндіктерін одан әрі кеңейтуге практикалық әлеуетке ие.

Түйін сөздер: модельдеу, соңғы элементтер әдісі, термогравиметриялық талдау, литий керамика, реакциялық газ.

MODELING OF TEMPERATURE FIELDS AND GAS-DYNAMIC FLOWS IN THE ZONE
OF PLACEMENT OF LITHIUM CERAMICS SAMPLES DURING TGA STUDIES

Ye. V. Chikhray¹, Zh. A. Zaurbekova^{1,2*}, S. K. Askerbekov^{1,3}

¹ LLP “Institute of Applied Sciences and Information Technologies”, Almaty, Kazakhstan

² Branch “Institute of Atomic Energy” NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

³ RSE “Institute of Nuclear Physics”, Almaty, Kazakhstan

*E-mail for contacts: zzha@physics.kz

Modeling of thermogravimetric experiments is an essential tool for understanding the physical and chemical processes that occur during research. This approach helps improve data quality and gain a better understanding of what is going on during thermogravimetric analysis.

This paper describes the procedure for modeling a TGA experiment on a Mettler Toledo TGA/DSC 3+ gravimeter, which, together with a mass spectrometer, a humidity generator, and an analytical balance, is part of the TiGРа analytical complex (NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan). A description is given of the problem of modeling heat transfer processes in a gravimeter, the process of mass transfer of the reaction gas and reaction products in the gravimeter chamber, as well as the processes of chemical interaction of lithium ceramics with the reaction gas during TGA experiments. Helium with an admixture of oxygen and water vapor was considered as the purge gas.

Calculations carried out using the developed model show that at a purge gas supply rate of 100 ml/s, the temperature gradient across the samples will be 2–2.5 °C, and the gas velocity in the pebble bed will not exceed 0.5 mm/s. It has been established that the concentrations of CO₂ carried away by the helium flow above the backfill and in the exit zone (in the sampling zone of the mass analyzer) at different temperatures can differ up to 22 times. Thus, using the developed model, it is possible to calculate the concentrations of CO₂, CO, and H₂ at any point of the thermogravimeter furnace directly above the test sample, inside and/or outside the pebble bed, in the area of the reaction mixture inlet and in the sampling area of the mass analyzer, etc. Also, if necessary, it is possible to determine the coefficients for recalculating concentrations in different sections of the pebble bed relative to the measured value. Using this model, it is possible to determine the parameters of chemical reactions – the initial concentration of carbon in the pebble bed, the activation energy of the reactions, and the concentration of O₂ and H₂O impurities in the purge helium, achieving the coincidence of the calculated and recorded curves using a mass analyzer. The developed model has a practical potential for further expansion of its analytical capabilities by refining the list of chemical reactions.

Keywords: *modeling, finite element method, thermogravimetric analysis, lithium ceramics, reaction gas.*