

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ МЕЛКИХ КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА

В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский

(Москва)

Рассматривается горение мелких капель металла. Предполагается, что процесс образования окиси в газовой фазе вокруг капли начинается образованием зародышей конденсированной фазы и продолжается за счет взаимодействия паров капли и окислителя на поверхности образовавшихся частиц конденсата. Показано, что процесс образования частиц конденсированной окиси в газе для весьма мелких капель носит существенно нестационарный характер. При этом значительная доля продуктов испарения капли не успевает сконденсироваться за время полной газификации капли и остается в газообразном состоянии.

Наиболее существенной особенностью горения металлических капель является образование конденсированных продуктов сгорания. Вопрос о механизме формирования и спектре образующихся частиц окиси может быть определен лишь при явном рассмотрении структуры зоны реакции между парами капли и окислителем. В квазистационарном приближении для металлов с труднолетучими окислами (типа Al, Mg, Be и т. д.) этот вопрос рассматривался в [1]. Найдено, что при стационарном горении капли на больших расстояниях от ее поверхности скорость стефановского потока обращается в нуль и вследствие этого в этой области происходит накопление частиц окиси. Отмечалось, однако, что для мелких капель стационарное распределение частиц в окрестности точки обращения в нуль стефановского потока устанавливается за времена, значительно большие, чем время полного сгорания капли металла. Поэтому представляет интерес рассмотреть, как образуются и перемещаются частицы окиси в пространстве во время нестационарного процесса формирования структуры зоны реакции.

Пусть имеется капля металла начального радиуса R в окисляющей среде с температурой T_0 , давлением P_0 и относительной массовой концентрацией окислителя a_{ox}^0 . Аналогично [1] будем предполагать, что горение капли сферически симметрично и процесс образования окиси в газе начинается образованием зародышей конденсированной фазы, состоящих из молекул металла и окислителя, и продолжается за счет гетерогенной реакции между парами капли и окислителем уже на поверхности частиц окиси. При этом пусть скорость конденсации Φ и скорость образования зародышей соответственно имеют вид

$$\Phi = k_1 \rho^2 a_f a_{ox} s; \quad d_{in} = k_2 \rho^2 a_f a_{ox},$$

где a_f и a_{ox} — относительные массовые концентрации соответственно паров металлической капли и окислителя; ρ — плотность газа; s — удельная (на единицу объема) поверхность образовавшихся частиц окиси; n — число частиц окиси в единице объема; k_1 и k_2 — константы скорости реакции конденсации и зародышеобразования, которые в силу малой величины энергии активации этих реакций и высокого уровня температур среды предполагаются не зависящими от температуры. Скорость потребления паров капли металла и окислителя, идущих на образование зародышей конденсированной фазы (в силу их малости), считается пренебрежимо малой по сравнению со скоростью конденсации.

Картина горения капли металла, описанная в [1], выглядит следующим образом. Продукты испарения капли оттекают от ее поверхности и вступают в гетерогенную реакцию с окислителем на больших расстояниях от капли, образуя конденсированные частицы окиси. Эта реакция только слабо влияет на распределение концентрации паров капли и окислителя на больших расстояниях и почти не препятствует проникновению окислителя к поверхности капли. Тепло, выделяющееся в результате взаимодействия окислителя и металла на поверхности капли, идет на дальнейшее испарение металла и прогрев капли.

Конденсированная окись, которая является продуктом горения металлической капли, образуется как на поверхности капли металла, так и в газе, окружающем каплю. Унос мелких конденсированных частиц окиси, образовавшихся в газовой фазе, осуществляется стефановским потоком, который предполагается направленным от поверхности капли. Обычно под скоростью стефановского потока в задачах диффузии понимают среднеобъемную скорость газа, в то время как в гидродинамике под скоростью движения жидкости понимается среднемассовая скорость [2—4]. Различие между среднемассовой и среднеобъемной скоростями газа связано с непостоянством плотности и может быть весьма существенным, если молекулярные веса диффундирующих навстречу друг другу компонент сильно отличаются. Перенос конденсированных частиц в газе осуществляется со скоростью газа, поэтому здесь под скоростью стефановского потока подразумевается среднемассовая скорость газа.

Будем предполагать, что характерное время сгорания капли металла R^2/α , где α — коэффициент пропорциональности в законе Срезневского ($r_0^2 = R^2 - \alpha t$), много больше характерного времени гетерогенной реакции на поверхности зародышей $(k_1 \rho s_0)^{-1}$, где $s_0 = [4\pi(\rho/\rho_c)^2 k_2 \rho / k_1]^{1/4}$ — характерная удельная поверхность образовавшихся частиц окиси, и много больше характерного времени диффузии R^2/D , что приводит к соотношениям $R^2 > \alpha/k_1 \rho s_0$ и $\alpha/D \ll 1$. В этом предположении распределения концентраций газообразных веществ вокруг капли можно считать квазистационарными.

Введем следующие безразмерные переменные и параметры: $\tau = \alpha t/R^2$ — время; $\zeta = r/R$ — расстояние от капли; $\beta = ur_0/D$ — стефановский поток (у поверхности капли $\beta = \beta_0 = u_0 r_0/D$); $\delta^2 = k_1 \rho R^2 s_0/D$ — отношение характерного времени диффузии к характерному времени гетерогенной реакции на поверхности зародышей; $\gamma = \alpha/D$ — отношение характерного времени диффузии к характерному времени сгорания капли; $S = s/s_0$ — безразмерная удельная поверхность частиц окиси в газовой фазе.

Полагая, что бинарные коэффициенты диффузии равны между собой, безразмерные уравнения диффузии для продуктов испарения капли и для стефановского потока могут быть записаны в виде

$$(1) \quad \partial(\beta a_f \sqrt{1 - \tau} - \tau - \zeta^2 \partial a_f / \partial \zeta) / \partial \zeta = - (v_f \mu_f / \mu_c) \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} S;$$

$$(2) \quad \zeta_0 \partial \beta / \partial \zeta = - \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} S.$$

Здесь написаны частные производные, так как считается, что удельная поверхность частиц конденсата S , концентрация a_f и стефановский поток β зависят не только от координаты, но и от времени. Величина $\sqrt{1 - \tau} = r_0/R = \zeta_0$ — координата поверхности капли металла. Аналогичные уравнения диффузии могут быть записаны для концентрации окислителя a_{ox} , продуктов разложения окислителя a_p и инертного газа a_i . Введенные

в уравнения параметры ν и μ с соответствующими индексами — стехиометрические коэффициенты гетерогенной реакции на поверхности зародышей и молекулярные веса участвующих в реакции компонентов.

Граничные условия для уравнений (1), (2) могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \zeta &= \zeta_0, a_f = a_f^0, a_{ox} = 0, \beta = \beta_0, (u_0 a_i^0 - \partial a_i / \partial \zeta) = 0, \\ (\nu_p \mu_p / \nu_{ox} \mu_{ox}) (\partial a_{ox} / \partial \zeta) &= - (u_0 a_p^0 - \partial a_p / \partial \zeta), \zeta = \infty, \\ a_f &= a_p = 0, a_{ox} = a_{ox}^0, a_i = (1 - a_{ox}^0), \end{aligned}$$

где предполагается, что на поверхности металлической капли идет гетерогенная реакция окисления с очень большой скоростью и что равновесие продуктов испарения капли с конденсированным веществом капли устанавливается очень быстро.

Для определения зависимости удельной поверхности частиц окиси S от координаты и времени рассмотрим уравнение скорости образования зародышей конденсированной фазы и уравнение роста образовавшихся частиц конденсата. Безразмерное уравнение изменения диаметра φ одиночной частицы конденсата в газовой фазе записывается в виде

$$(3) \quad \gamma \partial \varphi / \partial \tau + (\beta \zeta_0 / \zeta^2) (\partial \varphi / \partial \zeta) = 2(\rho / \rho_c) (\delta^2 / s_0) a_f a_{ox},$$

а безразмерное уравнение образования зародышей конденсированной фазы — в виде

$$(4) \quad \gamma \partial n / \partial \tau + (\zeta_0 / \zeta^2) (\partial n / \partial \zeta) = (k_2 \rho / k_1) (\delta^2 / s_0) a_f a_{ox}.$$

В отличие от уравнений диффузии (1), где в силу предположения $\gamma \ll \delta^2$ пренебрегалось производной по времени, в уравнениях (3), (4) производная по времени сохранена, так как считается, что $\gamma \sim \delta^3$ (в [1] предполагалось $\gamma \ll \delta^3$).

Граничные условия для уравнений (3), (4):
на поверхности капли металла

$$\zeta = \zeta_0 = \sqrt{1 - \tau}, n = 0;$$

в точке образования зародыша рассматриваемой частицы конденсата

$$\zeta = \zeta', \varphi = 0;$$

начальные условия:

$$\tau = 0, n = 0, \varphi = 0.$$

Для упрощения приведенных уравнений введем функцию $\theta = \theta(\zeta, \tau)$, которая удовлетворяет уравнению

$$(5) \quad \gamma \partial \theta / \partial \tau + (\beta \zeta_0 / \zeta^2) (\partial \theta / \partial \zeta) = \delta^2 a_f a_{ox},$$

с начальными условиями $\tau = 0, \theta = 0, \zeta = \zeta_0, \theta = 0$. По физическому смыслу функция θ соответствует диаметру частицы конденсата, зародыш которой образовался вблизи поверхности капли металла.

Решения уравнений (3), (4) могут быть записаны через функцию θ

$$\varphi = 2(\rho/\rho_c)(1/s_0)(\theta - \theta'); \\ n = (k_2\rho/k_1s_0) \exp\left(\int_{\theta'}^{\theta} S d\theta\right) \int_{\theta'}^{\theta} \exp\left(-\int_{\theta'}^{\theta} S d\theta\right) d\theta,$$

где функция θ' соответствует координате и моменту времени образования зародыша рассматриваемой частицы конденсата.

Интегрируя по θ' от нуля до θ произведение поверхности частицы конденсата $\pi\varphi^2$ на функцию $dn/d\theta'$, можно получить выражение для величины S

$$S = \int_0^{\theta} (\theta - \theta')^2 \exp\left(\int_{\theta'}^{\theta} S d\theta\right) d\theta'.$$

Решение этого уравнения

$$S = \operatorname{tg} \theta/2^{1/4} - \operatorname{th} \theta/2^{1/4}.$$

Таким образом, задача исследования структуры зоны реакции вокруг капли металла, т. е. задача определения величины стефановского потока, концентрации и удельной поверхности частиц конденсата, распределений концентраций газообразных веществ, сводится к нахождению зависимости функции θ от координаты и времени.

Воспользуемся введенным в [1] предположением о малости характерного времени гетерогенной реакции на поверхности зародышей по сравнению с характерным временем диффузии $\delta^2 \ll 1$. Тогда на малых расстояниях от поверхности капли ($\xi\delta \ll 1$) решение уравнений диффузии (1) с точностью до величин нулевого порядка по δ будет таким, как если бы реакция конденсации в газе вокруг капли вообще отсутствовала. Такая ситуация соответствует тому, что в процессе горения металлической капли реакция в газовой фазе не оказывает влияния на скорость горения капли. Реакция горения капли металла происходит на ее поверхности за счет диффузии к ней окислителя.

Решая уравнение диффузии (1) с нулевой правой частью и используя условие равенства единице суммы концентраций всех газообразных веществ у поверхности капли, получим следующие выражения для концентрации a_j^0 и потока I_j^0 продуктов испарения капли у ее поверхности:

$$(6) \quad a_j^0 = 1 - [1 - (1 - \nu_p \mu_p / \nu_{\text{ox}} \mu_{\text{ox}}) a_{\text{ox}}^0] e^{-\beta_0}; \\ I_j^0 = \zeta_0 a_j^0 \beta_0 / (1 - e^{-\beta_0}).$$

Исключая в уравнениях (1), (2) правую часть и интегрируя полученное уравнение по координате с учетом граничных условий на поверхности капли (6), получим

$$(7) \quad \beta \zeta_0 a_j^0 - \zeta^2 (\partial a_j / \partial \zeta) = \nu_j \mu_j \zeta_0 (\beta - \beta_{\infty}) / \mu_c, \\ \text{где} \quad \beta_{\infty} = \beta_0 [(1 - \mu_j \nu_j / \mu_c) + (1 - \mu_p \nu_p / \mu_{\text{ox}} \nu_{\text{ox}}) a_{\text{ox}}^0 e^{-\beta_0} / (1 - e^{-\beta_0})]$$

соответствует значению стефановского потока на бесконечности в стационарной задаче [1]. Величина β_{∞} является отрицательной независимо от

того, в какой среде происходит горение капли: в кислороде, водяном паре или углекислом газе.

На больших расстояниях от капли ($\zeta\delta \sim 1$) введем новую переменную $\eta = \zeta\delta$ и параметр $\omega = \gamma/\delta^3$. Пренебрегая в уравнении (7) членами порядка δ и выражая концентрацию продуктов испарения капли a_f через функцию θ из (5), с учетом того, что на таких больших расстояниях $a_{ox} = a_{ox}^0 + O(\delta)$, получим уравнение

$$(8) \quad \eta^2 [\omega \partial\theta/\partial\tau + (\beta\zeta_0/\eta^2)(\partial\theta/\partial\eta)]/\partial\eta = -(\nu_f\mu_f/\mu_c) a_{ox}^0 (1/2)^{1/4} \zeta_0 (\beta - \beta_\infty).$$

Уравнение для определения изменения стефановского потока на больших расстояниях от капли получается путем подстановки концентрации продуктов испарения капли a_f из (5) в уравнение (2)

$$(9) \quad \partial\beta/\partial\eta = -S\eta^2/\zeta_0 [\omega \partial\theta/\partial\tau + (\beta\zeta_0/\eta^2)(\partial\theta/\partial\eta)].$$

Начальные и граничные условия для уравнений (8), (9) могут быть записаны в виде

$$\tau = 0, \theta = 0; \eta = 0, \theta = 0; \eta \rightarrow \infty, \omega \partial\theta/\partial\tau + (\beta\zeta_0/\eta^2)(\partial\theta/\partial\eta) \rightarrow 0.$$

Последнее условие означает равенство нулю на бесконечности концентрации продуктов испарения капли.

Решение уравнений (8), (9) будем проводить в предположении $\omega/\beta_0 \gg 1$, которое соответствует условию

$$R < [\alpha D^{1/2}/\beta_0(k_1\rho s_0)^{3/2}]^{1/3}.$$

Вместе с условием квазистационарности распределения концентраций газообразных веществ вокруг капли металла $R > (\alpha/k_1\rho s_0)^{1/2}$ это условие по оценкам дает диапазон диаметров металлических капель, в котором справедливы приведенные зависимости, от 3 до 40 мк.

На больших расстояниях от поверхности капли решение уравнения (8) $\theta \sim \beta_0/\omega$. Отсюда, подставляя это решение в уравнение (9), найдем, что с точностью до величин порядка $O(\beta_0/\omega)$ стефановский поток β можно считать на таких больших расстояниях постоянным. На малых расстояниях $\eta \sim \beta_0/\omega$ введем новые переменные: $z = \theta\omega^{2/3}$ и $x = \eta\omega^{1/3}$, где величина θ порядка β_0/ω , и, следовательно, можно считать стефановский поток постоянным и равным β_0 в силу сшивки с решением вблизи капли. Окончательно после сшивки решений на больших расстояниях от капли и расстояниях порядка β_0/ω получим решение уравнения (8)

$$(10) \quad \eta \leq \eta^*, \theta = (\nu_f\mu_f/\mu_c) a_{ox}^0 (1/2)^{1/4} [(\beta_0 - \beta_\infty)/2\beta_0] \eta^2, \\ \eta \geq \eta^*, \theta = (\nu_f\mu_f/\mu_c) a_{ox}^0 (1/2)^{1/4} [(\beta_0 - \beta_\infty)/2\beta_0] [\eta^2 - (\eta^3 - \eta^{*3})^{2/3}],$$

$$\text{где} \quad \eta^* = \left(\frac{3\beta_0}{\omega} \int_0^{\tau} \zeta_0 d\tau \right)^{3/2} = \left\{ \frac{2R}{\omega} [1 - (1 - \tau)^{3/2}] \right\}^{1/3} -$$

координата, соответствующая максимуму удельной поверхности частиц конденсата. При получении этого решения учитывалось, что координата появления частицы конденсата, долетевшей за время τ до координаты η ($\eta' = (\eta^3 - \eta^{*3})^{1/3}$), больше или равна нулю и не может быть отрицательной.

Зависимость стефановского потока от координаты и времени может быть определена из уравнения (9). Подставляя в это уравнение решение (10), найдем

$$\eta \leq \eta^*, \beta = \beta_0 - \frac{4}{\beta} \beta_0 \left[\frac{1}{4} \frac{v_f \mu_f}{\mu_c} a_{\text{ox}}^0 \frac{(\beta_0 - \beta_\infty)}{\beta_0} \right]^4 \eta^8,$$

$$\eta \geq \eta^*, \beta = \beta_1 - \left[\frac{1}{3} \frac{v_f \mu_f}{\mu_c} a_{\text{ox}}^0 \frac{(\beta_0 - \beta_\infty)}{\beta_0} \right]^4 \beta_0 \eta^{*8} \left(1 - \frac{\eta}{\eta^*} \right),$$

где β_1 — величина стефановского потока при $\eta = \eta^*$. Можно видеть, что для мелких частиц металла, которые рассматриваются здесь ($\beta_0/\omega \ll 1$), стефановский поток всегда направлен от поверхности капли и не обращается в нуль. Для более крупных капель формирование описанного в [1] стационарного фронта реакции в газовой фазе, на котором максимум удельной поверхности частиц конденсата (максимум θ) совпадает с точкой обращения в нуль скорости стефановского потока, происходит следующим образом. В некоторый момент времени скорость стефановского потока обращается в нуль на бесконечности и по мере развития процесса горения капли передвигается к ее поверхности. Такая ситуация похожа на развитие газозащитного фронта реакции при горении капель углеводородного топлива [5]. С другой стороны, максимум удельной поверхности частиц конденсата зарождается вблизи поверхности капли и со временем удаляется от нее, приближаясь к точке обращения в нуль стефановского потока, что качественно согласуется с визуальными наблюдениями процесса воспламенения металлических частиц. Для капель металла диаметром 100—200 мк формирование стационарного фронта реакции в газовой фазе происходит за времена, существенно меньшие, чем время сгорания капли. При горении более мелких капель, которые рассматриваются в данном случае, стационарный фронт реакции в газе не успевает сформироваться за время полной газификации капли.

При стационарном горении капли металла стефановский поток на бесконечности равен β_∞ и поток продуктов испарения капли обращается в нуль. В [6] было показано, что доля окиси, образующаяся в газовой фазе из продуктов испарения капли, составляет 70—80% от всей массы, образующейся при сгорании окиси σ_0 , а остальная часть окиси образуется на поверхности горячей металлической капли. В рассматриваемом случае горения мелких капель металла стефановский поток на бесконечности больше β_∞ и поток продуктов испарения капли в нуль не обращается. Это свидетельствует о том, что за время полной газификации капли в газе успевает сконденсироваться только часть продуктов испарения капли. Остальная часть остается в газообразном состоянии в виде суб-окислов. Выражение для доли окиси, успевшей сконденсироваться в газовой фазе за время сгорания капли, от всей массы окиси, которая должна образоваться, может быть записано в виде

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (3/11) [1 + (3/4)^3] [(\beta_0 - \beta_\infty)/\beta_0]^3 \left[\frac{v_f \mu_f}{3 \mu_c} a_{\text{ox}}^0 \right]^4 (2\beta_0/\omega)^{8/3}.$$

Можно видеть, что для всех случаев горения капель алюминия в указанном диапазоне размеров доля окиси, сконденсировавшейся в газовой фазе за время сгорания капли, составляет доли процента. Однако эта доля очень сильно возрастает с увеличением размера капли (как R^8).

Таким образом, процесс образования конденсированных частиц окиси в газе при горении капель металла диаметром меньше 40 мк протекает в существенно нестационарном режиме, в котором стационарная зона ре-

акции химической конденсации окиси в газовой фазе не успевают сформироваться за время полной газификации капли. Продукты испарения капли металла в газовой фазе не успевают сконденсироваться за время сгорания капли и остаются в газообразном состоянии (например, при горении алюминия [6]) в виде одноокиси и полуокиси алюминия AlO и Al_2O .

Поступила 26 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Гремячкин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. Об образовании конденсированных частиц окиси при горении мелких капель металла.— ПМТФ, 1974, № 4, с. 70—78.
2. Блошенко В. И., Хайкин Б. И. О стефановском потоке при гетерогенных химических реакциях.— «Журн. физ. химии», 1967, вып. 12.
3. Гиршфельдер, Кертисс, Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1953.
5. Блошенко В. И., Мержанов А. Г., Перегудов И. И., Хайкин Б. И. К теории газозного воспламенения капли. Горение и взрыв. Материалы III Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.
6. Гремячкин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. Модель горения мелких капель металла.— ФГВ, № 3, 1975.

УДК 533.601.155 + 536.423.4

ЭНТРОПИЙНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ СКАЧКОВ КОНДЕНСАЦИИ В ГИПЕРЗВУКОВЫХ СОПЛАХ

А. В. Чирихин

(Жуковский)

На основе приближенного решения [1] получена двухпараметрическая корреляция максимального переохлаждения (точки Вильсона) и распределения газодинамических параметров в зоне спонтанной конденсации гиперзвукового потока. Одним из параметров является энтропия газа в форкамере, другим — произведение степенной зависимости температуры торможения на отношение характерного размера критического сечения к тангенсу полуугла раствора сопла.

1. Корреляция максимального переохлаждения. В монографии [2] предложен способ приближенного расчета скачков конденсации в соплах, составной частью которого является определение максимального переохлаждения потока по методике [1]. Максимальное переохлаждение достигается вблизи точки Вильсона, а ее положение в сопле определяется критерием

$$(1.1) \quad dy/dx = dy_e/dx,$$

где y и y_e — неравновесная и равновесная степени конденсации; x — расстояние вдоль оси сопла. С учетом приведенных в [1] соотношений для