

ОБ ОБРАЗОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ОКИСИ  
ПРИ ГОРЕНИИ МЕЛКИХ КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА*В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский**(Москва)*

Рассмотрено формирование конденсированных частиц окиси при горении капли металла. В предположении, что характерное время диффузии много меньше характерного времени гетерогенной химической реакции на поверхности образующихся частиц конденсата, рассмотрена структура зоны химической реакции в газе под поверхностью капли и получен спектр частиц конденсированной окиси, образовавшейся при сгорании в газовой фазе. Показано, что процессы конденсации в газе оказывают малое влияние на скорость горения капли металла. Тепло, необходимое для испарения металла, выделяется непосредственно на поверхности горячей капли и процессом, лимитирующим скорость горения, является диффузия окислителя к поверхности металла.

Одна из главных особенностей горения металлов состоит в том, что продукты сгорания представляют собой частицы конденсированного вещества. Теория горения металла должна включать в себя теорию образования частиц окиси и спектра их размеров. Вопрос о механизме формирования конденсата и спектре частиц можно выяснить, рассматривая явно кинетику конденсации и структуру зоны реакции между металлом и окислителем. Попытки построить модель горения металлических капель [1] сводятся к обобщению модели горения капель углеводородного топлива, которая связана с понятием бесконечно узкого фронта пламени и не учитывает структуру зоны реакции.

Исследование кинетики образования конденсированной окиси металлов при горении находится в начальной стадии. Можно предположить, что окислы таких металлов, как алюминий, магний и т. п., представляющие собой труднолетучие соединения, почти полностью разлагающиеся в процессе испарения, способны конденсироваться непосредственно из продуктов своего разложения, т. е. из паров металла и окисляющих газов, минуя стадию образования паров окиси. Следуя этому предположению, выдвинутому в [2], можно представить себе процесс конденсации окиси металла из газа при горении как химическую реакцию, которая начинается образованием агрегатов, содержащих атомы металла и кислорода и играющих роль зародышей конденсированной фазы, и продолжается за счет взаимодействия молекул металла и окислителя на поверхности частиц окиси.

Процесс химической конденсации сопровождается обратным процессом испарения разложения окиси, в результате чего достигается равновесие, при котором скорости обоих процессов становятся равными. Скорость образования окиси зависит от степени отклонения от равновесия, определяемой, как при обычной конденсации, величиной пересыщения  $\Omega = (T_e - T) / T_e$ , где  $T$  — фактическая температура, а  $T_e$  — температура, при которой наступает химическое равновесие между конденсированным веществом и газообразными продуктами, участвующими в его образовании.

При горении капли металла мера неравновесности процесса конденсации зависит от интенсивности диффузионного перемешивания паров ме-

талла, идущих от капли, и окисляющих газов, поступающих из окружающей среды. Чем быстрее происходит поступление реагирующих веществ в зону реакции, тем сильнее процесс конденсации преобладает над процессом испарения окиси. Представляет интерес рассмотреть случай настолько интенсивной диффузии, при которой процесс конденсации идет с предельной степенью неравновесности, когда скорость образования окиси не будет зависеть от пересыщения и становится малой по сравнению со скоростями диффузии. Такая ситуация может осуществиться, если размер горячей капли металла достаточно мал, так что диффузионные потоки, обратно пропорциональные диаметру капли, достигают больших значений. Как показывают приводимые далее оценки, случай, когда скорость конденсации оказывается малой по сравнению со скоростью диффузии, может реализовываться для капель металла, размеры которых находятся в пределах, обычно используемых на практике и в эксперименте.

Картина горения капли металла, соответствующая приведенным соображениям, выглядит следующим образом. Реакция окисления паров металла в газе, окружающем каплю, слабо изменяет распределение концентраций паров металла и окислителя в окрестности капли. Зона реакции в газе простирается на большие расстояния от капли и почти не препятствует проникновению окисляющих газов к поверхности металлической капли. Тепло, необходимое для испарения металла, поступает при этом, главным образом, за счет реакции окисления непосредственно на поверхности капли металла.

Следующие далее расчеты относятся к процессу образования окиси в газовой зоне реакции. Вопрос о формировании окиси на поверхности горячей капли здесь не рассматривается. Однако предполагается, что образующийся на поверхности металла окисел не образует сплошной пленки и не препятствует испарению и окислению.

Пусть функция скорости конденсации имеет вид

$$(1) \quad \Phi = k_1 a_f a_{ox}^l \rho^{1+l} s$$

где  $a_f$  и  $a_{ox}$  — относительные объемные концентрации соответственно продуктов испарения капли и окислителя,  $\rho$  — плотность газа,  $s$  — удельная (на единицу объема) поверхность образовавшихся частиц конденсата.

По аналогии со скоростью конденсации будем предполагать, что скорость ядрообразования также пропорциональна концентрациям окислителя и продуктов испарения капли в некоторой степени

$$(2) \quad dn / dt = k_2 a_f^p a_{ox}^q \rho^{p+q}$$

где  $n$  — число зародышей в единице объема.

Поскольку реакции окисления металлов являются реакциями типа присоединения с малой энергией активации, можно предположить, что коэффициенты пропорциональности  $k_1$  и  $k_2$  в функциях (1) и (2) постоянны и не зависят от температуры.

Рассмотрим стационарную сферическую каплю радиуса  $r_0$ , помещенную в среду с температурой  $T_0$  и содержанием окислителя  $a_{ox}^0$ .

Для упрощения задачи сделаем ряд дополнительных предположений. Во-первых, пусть скорость образующихся конденсированных частиц равна скорости стефановского потока, направленного от поверхности капли. Во-вторых, будем предполагать, что скорость потребления окислителя и продуктов испарения капли, идущих на образование ядер конденсации, пренебрежимо мала по сравнению со скоростью конденсации. Теория конденсации указывает, что размер зародышей быстро падает с ростом пересыщения. Поэтому в рассматриваемом случае больших пересыщений об-

разующиеся зародыши очень малы. В-третьих, будем полагать, что реакции (1) и (2) второго порядка ( $p = q = l = 1$ ).

Введем в рассмотрение следующие безразмерные переменные и параметры:  $\zeta = r / r_0$  — расстояние от поверхности капли,  $\delta^2 = k_1 \rho r_0^2 s_0 / D$  — отношение характерного времени диффузии к характерному времени гетерогенной реакции на зародышах,  $S = s / s_0$  — удельная поверхность растущих частиц окиси,  $\beta / \zeta^2 = u r_0 / D$  — скорость стефановского потока. При  $\xi = 1$  (на поверхности капли) последняя величина равна  $\beta_0 = u_0 r_0 / D$ . Здесь  $D$  — коэффициент диффузии,  $u$  — скорость стефановского потока,  $s_0 = [4\pi (\rho / \rho_c)^2 k_2 \rho / k_1]^{1/4}$  — характерная величина удельной поверхности частиц конденсата.

В предположении, что коэффициент температуропроводности и коэффициенты диффузии всех веществ равны между собой и не зависят от температуры и состава окружающего газа, безразмерные уравнения принимают вид:

уравнение диффузии для продуктов испарения капли

$$(3) \quad \frac{d}{d\zeta} \left( \beta a_f - \zeta^2 \frac{da_f}{d\zeta} \right) = -\nu_f \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} S$$

уравнение для скорости стефановского потока

$$(4) \quad d\beta / d\zeta = -\nu \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} S$$

Заменяя в уравнении (3) индекс  $f$  на индексы  $ox$ ,  $p$ ,  $i$ , можно записать аналогичные уравнения диффузии соответственно для окислителя, продуктов разложения окислителя и инертного газа. В уравнении для продуктов разложения окислителя правая часть должна быть положительна, а в уравнении для инертного газа — равна нулю. Здесь введенные в уравнения параметры  $\nu_f$ ,  $\nu_{ox}$ ,  $\nu_p$ ,  $\nu = \nu_f + \nu_{ox} - \nu_p$  — суть стехиометрические коэффициенты гетерогенной реакции на поверхности зародышей:  $\nu_f [f] + \nu_{ox} [ox] = [c] + \nu_p [p]$ , где  $[f]$ ,  $[ox]$ ,  $[c]$ ,  $[p]$  — соответственно продукты испарения капли, окислитель, конденсат и продукты разложения окислителя.

Рассмотрим граничные условия, необходимые для решения уравнений (3), (4). На поверхности испаряющейся капли при  $\zeta = 1$  эти условия будут

$$(5) \quad a_f = a_f^\circ, \quad a_{ox} = 0, \quad \left( \beta a_i - \frac{da_i}{d\zeta} \right) = 0, \quad \left( \beta a_p - \frac{da_p}{d\zeta} \right) = -\frac{\nu_p}{\nu_{ox}} \frac{da_{ox}}{d\zeta}$$

Это означает, во-первых, что концентрация продуктов испарения капли  $a_f^\circ$  у поверхности соответствует концентрации насыщенных паров при температуре  $T_s$ , во-вторых, что на поверхности капли идет гетерогенная реакция с очень большой скоростью, в-третьих, что поверхность капли непроницаема для продуктов разложения окислителя и инертного газа.

Граничные условия в окружающей каплю среде при  $\zeta \rightarrow \infty$  имеют вид

$$(6) \quad a_{ox} = a_{ox}^\circ, \quad a_f = 0, \quad a_p = 0, \quad a_i = (1 - a_{ox}^\circ)$$

В правую часть уравнений (3), (4) входит неизвестная величина  $S$ . Для ее определения рассмотрим уравнение для изменения массы одиночной частицы конденсата и уравнение для скорости образования зародышей в единице объема. В предположении о сферичности частиц конденсата и о виде функций скорости конденсации и ядрообразования (1), (2) эти уравнения можно записать в виде

уравнение для изменения массы частицы конденсата

$$(7) \quad dg / d\xi = (36\pi)^{1/2} \rho \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} g^{2/3} / \rho_c^{2/3} \beta s_0$$

уравнение для скорости образования зародышей

$$(8) \quad d\beta n / d\zeta' = k_2 \rho^2 r_0^2 (\zeta')^2 a_f(\zeta') a_{ox}(\zeta') / D$$

Интегрируя уравнение (7), найдем зависимость диаметра рассматриваемой частицы конденсата от координаты  $\zeta' = r' / r_0$ , в которой образовался ее зародыш

$$(9) \quad \varphi = 2 \frac{\rho}{\rho_c} \frac{\delta^2}{S_0} \int_1^{\zeta'} \frac{\zeta^2 a_f a_{ox}}{\beta} d\zeta$$

Умножим уравнение (8) на площадь поверхности частицы с диаметром, определяемым уравнением (9), и проинтегрируем полученное выражение по  $\zeta'$ . В результате найдем

$$(10) \quad S = \frac{1}{\beta} \int_0^{\theta_-} (\theta_- - \theta_-')^2 \beta(\theta_-') d\theta_-'$$

$$\theta_- = \delta^2 \int_1^{\zeta} \frac{\zeta^2 a_f a_{ox}}{\beta} d\zeta, \quad \theta_-' = \delta^2 \int_1^{\zeta'} \frac{\zeta^2 a_f a_{ox}}{\beta} d\zeta$$

Подставляя выражение (10) в уравнение (4) и дифференцируя его по переменной  $\theta_-$ , получим уравнение

$$(11) \quad d^4\beta / d\theta_-^4 = -2\nu\beta$$

Решение этого уравнения с граничными условиями  $\theta_- = 0$ ,  $\beta = \beta_0$ ,  $d\beta / d\theta_- = 0$ ,  $d^2\beta / d\theta_-^2 = 0$ ,  $d^3\beta / d\theta_-^3 = 0$  будет

$$(12) \quad \beta = \beta_0 \cos [(\nu/2)^{1/4} \theta_-] \operatorname{ch} [(\nu/2)^{1/4} \theta_-]$$

Из этого выражения можно видеть, что стефановский поток обращается в нуль при некоторой координате  $\zeta^*$ , когда  $\theta_- = \theta_-^* = (2/\nu)^{1/4} \pi/2$ .

Исключая далее из уравнений (3), (4) правую часть и интегрируя полученное выражение по  $\zeta$  с учетом того, что поток продуктов испарения капли на бесконечности равен нулю, можно получить

$$(13) \quad \beta a_f - \zeta^2 \frac{da_f}{d\zeta} = \frac{\nu_f}{\nu} (\beta - \beta_\infty)$$

где  $\beta_\infty$  — значение стефановского потока на бесконечности.

В случае горения капли металла в парах воды или углекислом газе ( $\nu_p = \nu_{ox}$ ,  $\nu = \nu_f$ ) объемный поток продуктов разложения окислителя ( $H_2$ , CO) из зоны реакции равен объемному потоку окислителя к капле. Следовательно, в этом случае  $\beta_\infty = 0$ . При горении капли металла в кислороде величина  $\beta_\infty$  конечная и отрицательная.

Для определения зависимости величины  $\theta_-$  от координаты  $\zeta$  имеется уравнение (см. (10))

$$(14) \quad d\theta_- / d\zeta = \delta^2 \zeta^2 a_f a_{ox} / \beta$$

Граничное условие для уравнения (14) в силу определения величины  $\theta_-$  (10) будет  $\zeta = 1$ ,  $\theta_- = 0$ .

Будем в дальнейшем предполагать, что характерное время диффузии  $r_0^2 / D$  мало по сравнению с характерным временем гетерогенной реакции на поверхности зародышей  $1 / k_1 \rho s_0$ . Это предположение соответствует условию  $\delta \ll 1$ . Условие справедливости этого соотношения может быть

записано в виде

$$(15) \quad r_0^2 \ll D / k_1 \rho s_0$$

При условии  $\delta \ll 1$  в окрестности капли, такой что  $\zeta \delta \ll 1$ , в уравнении (14) можно пренебречь правой частью. Тогда его решение с учетом граничного условия будет  $\theta_- = 0$ . Подставляя решение  $\theta_- = 0$  в уравнение (13) и используя граничное условие  $\zeta = 1$ ,  $a_f = a_f^\circ$ , можно получить распределение концентраций продуктов испарения капли, справедливое при  $\zeta \delta \ll 1$

$$(16) \quad a_f = [\nu_f (1 - \beta_\infty / \beta_0) / \nu] + [a_f^\circ - \nu_f (1 - \beta_\infty / \beta_0) / \nu] e^{-\beta_0(1/\zeta - 1)}$$

На больших расстояниях от поверхности капли, когда  $\zeta \delta \sim 1$ , введем новые переменные

$$(17) \quad \begin{aligned} x &= \zeta \delta \varepsilon [(\nu / 2)^{1/4} \nu a_{ox}^\circ / \nu_f]^{1/2}, \quad z = a_f / \beta_0 \delta \\ y_- &= (\nu / 2)^{1/4} \theta_-, \quad \varepsilon = 1 / \zeta^* \delta [(\nu / 2)^{1/4} \nu a_{ox}^\circ / \nu_f]^{1/2} \end{aligned}$$

где  $\zeta^*$  — координата обращения в нуль стефановского потока. Тогда, учитывая, что на больших расстояниях  $a_{ox} = a_{ox}^\circ + O(\delta)$ , и пренебрегая величинами порядка  $\delta$ , получим уравнение

$$(18) \quad \begin{aligned} \varepsilon^2 x^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{\cos(y_-) \operatorname{ch}(y_-)}{x^2} \frac{dy_-}{dx} \right) &= - \left( \cos(y_-) \operatorname{ch}(y_-) - \frac{\beta_\infty}{\beta_0} \right) \\ z &= \varepsilon^3 \frac{\nu_f}{\nu} [(\nu / 2)^{1/4} \nu a_{ox}^\circ / \nu_f]^{1/2} \frac{\cos(y_-) \operatorname{ch}(y_-)}{x^2} \frac{dy_-}{dx} \end{aligned}$$

Несмотря на то что при координате  $\zeta = \zeta^*$  величина  $S$  и, следовательно, скорость химической реакции бесконечны, потребление продуктов испарения капли в этой зоне оказывается конечным. Поэтому возможно проникновение газообразных продуктов испарения капли в область  $\zeta > \zeta^*$ . Повторяя приведенные выше рассуждения, можно получить для определения распределения концентраций в этой области уравнения, аналогичные уравнениям (18)

$$(19) \quad \begin{aligned} \varepsilon^2 x^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{\cos(y_+) \operatorname{ch}(y_+)}{x^2} \frac{dy_+}{dx} \right) &= - (\cos(y_+) \operatorname{ch}(y_+) - 1) \\ z &= \varepsilon^3 \frac{\nu_f}{\nu} [(\nu / 2)^{1/4} \nu a_{ox}^\circ / \nu_f]^{1/2} \frac{\beta_\infty}{\beta_0} \frac{\cos(y_+) \operatorname{ch}(y_+)}{x^2} \frac{dy_+}{dx} \\ y_+ &= (\nu / 2)^{1/4} \delta^2 \int_{\infty}^{\zeta} \frac{\zeta^2 a_f a_{ox}}{\beta} d\zeta \end{aligned}$$

Граничные условия для уравнений (18), (19) записываются в виде

$$(20) \quad \begin{aligned} x = 0, \quad y = 0; \quad x \rightarrow \infty, \quad y \rightarrow 0; \quad x = 1, \quad y_- = y_+ = \pi / 2 \\ \beta_0 \cos(y_-) \operatorname{ch}(y_-) \frac{dy_-}{dx} = \beta_\infty \cos(y_+) \operatorname{ch}(y_+) \frac{dy_+}{dx} \end{aligned}$$

Последнее граничное условие указывает на отсутствие скачка концентраций при координате  $\zeta = \zeta^*$ . Это условие может служить для определения зависимости  $\varepsilon$  (координаты точки обращения в нуль стефановского потока) от параметра  $\beta_\infty$ . В свою очередь  $\beta_\infty$  зависит от исходных параметров задачи. Складывая попарно уравнения диффузии таким образом, чтобы сократились их правые части, и решая полученные уравнения с учетом условия  $\delta \ll 1$  можно получить соотношения, связывающие концентрации различных веществ с распределением концентрации продуктов ис-

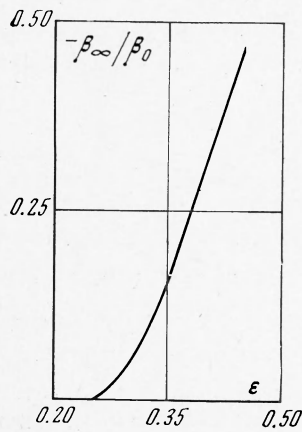
парения капли. Тогда, используя соотношение  $a_f^\circ + a_p^\circ + a_i^\circ = 1$  при  $\zeta = 1$ , получим

$$(21) \quad a_f^\circ = 1 - \left[ 1 - \left( 1 - \frac{v_p}{v_{ox}} \right) a_{ox}^\circ \right] e^{-\beta_0}$$

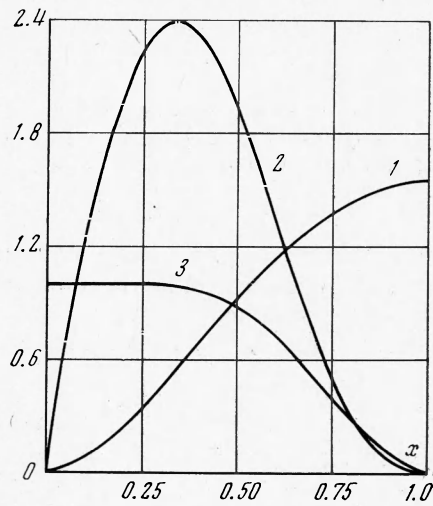
Поскольку на больших расстояниях  $a_f \sim \delta$ , из (16) можно найти с точностью до величин нулевого порядка по  $\delta$

$$(22) \quad \frac{\beta_\infty}{\beta_0} = 1 - \frac{v}{v_f} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{v_p}{v_{ox}} \right) a_{ox}^\circ e^{-\beta_0} / (1 - e^{-\beta_0}) \right]$$

Для определения зависимости величины  $\epsilon$  от  $\beta_\infty$  и распределения концентраций на больших расстояниях от капли ( $\zeta \sim 1/\delta$ ) рассмотрим



Фиг. 1



Фиг. 2

уравнение (19). При этом ограничимся рассмотрением практически наиболее важного случая  $\epsilon \ll 1$ . Из уравнения (19) можно видеть, что при  $\epsilon \ll 1$  изменения величин  $y_+$ ,  $z$  и  $\beta$  происходят только в малой окрестности точки  $x = 1$  шириной порядка  $\epsilon$ , а в остальной области решения уравнений (19)  $y_+ = 0$  и  $z = 0$ . Вблизи точки  $x = 1$  введем новую координату  $X = (x - 1) / \epsilon$  и, пренебрегая величинами порядка  $\epsilon$ , получим решение уравнения (19) в виде

$$(23) \quad \left( \epsilon \cos(y_+) \operatorname{ch}(y_+) \frac{dy_+}{dx} \right)^2 = \cos(y_+) \operatorname{sh}(y_+) + \sin(y_+) \operatorname{ch}(y_+) - y_+ / 2 - [\sin(2y_+) + \operatorname{sh}(2y_+)] / 4 - [\operatorname{sh}(2y_+) \cos(2y_+) + \operatorname{ch}(2y_+) \sin(2y_+)] / 8$$

Отсюда, учитывая граничные условия (20), при  $x = 1$  получим

$$(24) \quad \cos(y_-) \operatorname{ch}(y_-) \frac{dy_-}{dx} = \frac{\beta_\infty}{\beta_0 \epsilon} \left[ \operatorname{ch}\left(\frac{\pi}{2}\right) - \pi / 4 - \frac{1}{8} \operatorname{sh} \pi \right]^{1/2}$$

Численные решения уравнений (18), (23) представлены на фиг. 1, 2. На первой фигуре показана зависимость между параметрами  $\epsilon$  и  $(-\beta_\infty / \beta_0)$ , при которой удовлетворяются все граничные условия (20), (24). Видно, что как при горении в парах воды и углекислом газе, так и при горении в кислороде обращение в нуль стефановского потока происходит на

конечном расстоянии от поверхности капли таком, что  $\varepsilon \sim 0.3 \div 0.4$ . На второй фигуре представлена зависимость величин  $y_-$  (кривая 1),  $\beta dy / \beta_0 dx$  (кривая 2) и  $\beta / \beta_0$  (кривая 3) от координаты  $x$  для случая горения в парах воды или углекислом газе ( $\beta_\infty = 0$ ).

Поскольку стефановский поток обращается в нуль в точке  $\zeta = \zeta^*$ , то стационарное распределение частиц окиси в некоторой окрестности этой точки устанавливается за время, значительно большее, чем характерное время сгорания капли  $2r_0^2 / \alpha$ . В этом смысле процесс горения капли следует считать неквазистационарным. Однако, как можно видеть из фиг. 2, в рассматриваемом случае  $\varepsilon \ll 1$  основное потребление продуктов испарения капли и связанное с ним образование конденсированных частиц окиси происходит на расстояниях  $\zeta \sim 1 / \delta$  от поверхности капли, а изменение числа и размера частиц конденсата в окрестности точки  $\zeta = \zeta^*$  пренебрежимо мало. Ввиду этого указанная нестационарность связана, по-видимому, только с движением частиц окиси, а не с их образованием и ростом.

Рассмотрим процесс образования окиси при сгорании капли металла радиусом  $R$ . Будем полагать, что отношение характерного времени диффузии  $r_0^2 / D$  к характерному времени измерения размера капли, которое в случае выполнения закона Срезневского ( $r_0^2 = R^2 - \alpha t$ ) будет  $2r_0^2 / \alpha$ , меньше величины  $\delta^3$ . Это условие дает

$$(25) \quad r_0^3 > \alpha D^{1/2} / 2\beta_0 (k_1 \rho s_0)^{1/2}$$

Можно показать, что это ограничение помимо условия квазистационарности распределения концентраций включает в себя условие, что время пролета частицы окиси, образовавшейся вблизи поверхности капли металла, на расстояние  $\zeta \sim 1 / \delta$  меньше характерного времени изменения размера капли.

Полагая выполненным условие (25), найдем функцию распределения по размерам частиц окиси, образовавшихся в газовой фазе при сгорании капли металла. Для этого продифференцируем уравнение (9) по координате  $\zeta'$  и поделим на получившееся выражение уравнение (8). В результате после интегрирования по всему времени сгорания капли  $\tau = R^2 / \alpha$  получим

$$(26) \quad \frac{dN}{d\varphi} = \frac{2}{3} \pi R^3 \frac{\rho}{\rho_c} \frac{2D}{\alpha} \frac{k_2 \rho}{k_1} \beta(\zeta')$$

Это уравнение совместно с уравнением (9) в параметрическом виде (с параметром  $\zeta'$ ) задает функцию распределения частиц конденсированной окиси, образовавшейся в газовой фазе, при сгорании капли металла. Максимальный размер частиц окиси в газовой фазе  $\varphi_m$  определяется путем подстановки в уравнение (9)  $\zeta' = 1$  и  $\zeta = \zeta^*$ . В результате найдем

$$(27) \quad \varphi_m = \pi [(\rho / \rho_c)^2 k_1 / 2\pi \nu k_2 \rho]^{1/4}$$

Вычисленный таким образом спектр частиц конденсированной окиси не представляет собой полный спектр продуктов сгорания капли металла, потому что значительная доля окиси может образовываться на поверхности капли и вычисленный спектр конденсата в газовой фазе может быть существенно видоизменен процессами коагуляции, которые здесь не рассматриваются.

Из полученной функции распределения (9), (26), (27) можно определить массу окиси, образовавшейся в газовой фазе при сгорании капли металла. Интегрируя произведение функции распределения на массу частиц окиси  $\pi \varphi^3 \rho_c / 6$  по всем размерам от нулевого до  $\varphi_m$ , получим

$$(28) \quad m_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \frac{2D}{\alpha} \frac{(\beta - \beta_\infty)}{\nu}$$

При наличии конденсированной окиси на поверхности горячей капли металла продуктами ее испарения не обязательно являются пары самого металла. В случае горения алюминия, например, можно показать, на основании имеющихся термодинамических данных [3], что основным равновесным продуктом испарения конденсированного металла и окисла будет полуокись алюминия  $Al_2O$ . При этом вместе с металлом с поверхности капли испаряется также и окись. Механизм образования окиси на поверхности горячей капли, по-видимому, связан с проникновением к ее поверхности окислителя, который вступает в гетерогенную реакцию с конденсированным металлом в соответствии с уравнением  $v_m [m_c] + v_{ox} [ox] = [c] + v_p [p]$ , где  $[m_c]$  — конденсированный металл.

При сгорании всей капли металла образуется масса окиси, равная  $4\pi R^3 \rho_m / 3v_m$ , где  $\rho_m$  — плотность металла. Отсюда доля окиси, образовавшаяся в газовой фазе, от всей массы окиси, образовавшейся при сгорании капли металла, будет

$$(29) \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_m} \frac{2D}{\alpha} \frac{v_m}{v} (\beta_0 - \beta_\infty)$$

Приведем численные оценки справедливости основных предположений, сделанных в процессе решения задачи. Прежде всего проверим справедливость предположения о малости скорости испарения конденсата по сравнению со скоростью его образования. Это условие для рассматриваемого случая реакции второго порядка может быть записано в виде  $k_e \ll \ll P_0^2 a_j a_{ox}$ , где  $k_e$  — константа равновесия между конденсатом и газообразными продуктами. Для реакции  $Al_2O + O_2 = Al_2O_3$  при температуре  $3000^\circ K$   $k_e = 3.66 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^2$ . Отсюда можно видеть, что для всех реальных значений концентраций ( $a_{ox} \sim 1$ ,  $a_j \sim \delta$ ) указанное предположение справедливо.

Поскольку процесс конденсации происходит при избытке окислителя, то можно предположить, что скорость конденсации пропорциональна числу ударов молекул продукта испарения капли о поверхность частицы конденсата. Тогда константа скорости конденсации  $k_1 \rho = \omega v / 4$ , где  $v$  — тепловая скорость молекул газа и  $\omega$  — эффективность соударений. В [2] найдено, что для случая горения паров магния среднее значение  $\omega = 7.5 \cdot 10^{-2}$ . Средняя скорость молекул газа при температуре  $3000^\circ K$  порядка  $10^5 \text{ см/сек}$ . Отсюда константа скорости конденсации  $k_1 \rho$  оказывается равной  $1.9 \cdot 10^3 \text{ см/сек}$ .

Оценка значения константы скорости ядрообразования затруднительна, поскольку в литературе нет данных, касающихся этого процесса. В [4] показано, что максимальный размер частиц окиси, образующихся в газовой фазе при горении капель алюминия и берилия, порядка  $1 \text{ мк}$ . Подставляя это значение  $\varphi_m$  в уравнение (27), получим, что значение константы скорости ядрообразования  $k_2 \rho^2$  должно быть  $5.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ . При расчете были взяты следующие значения величин:  $v = 1$ ,  $\rho = 5.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$ ,  $\rho_c = 3.6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/см}^3$ ,  $\alpha = 8.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\rho D = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см} \cdot \text{сек}$ ,  $\beta = 0.3$ .

Подставляя в условие (15) найденные величины, получим, что условие малости параметра  $\delta$  выполняется при  $r_0 < 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ см}$  или при диаметрах частиц металла, меньших  $740 \text{ мк}$ .

Подставляя численные значения величин в условие (25), можно получить, что квазистационарное приближение для случая горения капли металла справедливо, когда  $r_0 > 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  или при диаметрах капли металла, больших  $40 \text{ мк}$ .

Оценим, при каких условиях можно пренебречь скоростью потребления вещества, идущего на образование ядер конденсации, по сравнению



со скоростью конденсации. В рассматриваемом случае это условие может быть записано в виде  $\delta^2 \gg 4\mu^3 k_2 \rho^2 r_0^2 \rho_c / 3 \rho D$ , где  $\mu$  — радиус зародыша. Подставляя сюда численные значения величин, найдем, что сделанное предположение справедливо, когда  $\mu \ll 2.2 \cdot 10^{-5}$  см = 0.22 мк.

Таким образом, для мелких капель металла образование конденсированных продуктов сгорания в газовой фазе происходит в особом режиме, для которого характерно большое кинетическое сопротивление по сравнению с диффузионным. Процессы конденсации в газовой фазе над поверхностью капли металла оказывают малое влияние на скорость ее горения; тепло, необходимое для испарения металла, выделяется, по-видимому, непосредственно на поверхности капли и процессом, лимитирующим скорость горения, является диффузия окислителя.

Все приведенные результаты справедливы, только когда стефановский поток направлен от поверхности капли. Для определения величин  $\alpha$  и  $\beta_0$  необходимо рассматривать уравнение теплового баланса на поверхности капли металла.

Авторы благодарны В. Б. Либровичу за замечания, обсуждение и существенную помощь в работе.

Поступила 12 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пожил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
2. Маркштейн Г. Анализ разбавленного диффузионного пламени, поддерживаемого гетерогенной реакцией. В сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967, стр. 182.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. Мачек А. Горение частиц алюминия и бериллия. *Вопр. ракетн. техн.*, 1968, № 12