

## К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В КАПЛЯХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ. II. УЧЕТ АБСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

Г. А. Махов, К. П. Куценогий  
(Новосибирск)

При анализе кинетической схемы процесса допускалось, что температура и концентрация кислорода по сечению капли однородны и стационарны. Это позволило, формально задавая концентрации растворенного кислорода в жидкой фазе, исследовать динамику процесса окисления в кинетической области. В этом случае скорость реакции явно не зависела от внешних параметров, в том числе и от размера капель, поскольку предполагалось, что массоперенос кислорода не лимитирует суммарного процесса. Однако это условие выполняется только до некоторого размера капель, выше которого процесс окисления будет протекать уже в диффузионной области. В данной работе анализируется процесс абсорбции кислорода в каплю топлива, помещенную в высокотемпературную среду (воздух) с температурой  $T_\infty$  и давлением  $p_\infty$ . Абсорбция кислорода в жидкой фазе сопровождается реакцией связывания с алкильными радикалами.

**Модель быстрого перемешивания в капле.** В каплях, движущихся в газовой среде, развивается циркуляционное течение [1] (рис. 1), которое, например, при анализе механизмов испарения капель [1, 2] позволяет принять гипотезу о бесконечно быстром перемешивании в жидкой фазе. Из этого предположения следует однородность концентрации кислорода по сечению капли и протекание реакции алкильных радикалов с кислородом в жидкой фазе в кинетической области. Поэтому в рамках этой гипотезы достаточно рассмотреть только процесс диффузии кислорода в газовой фазе к поверхности капли. Удобно выделить два временных периода: переходный период прогрева капли и период интенсивного испарения [2]. В течение периода прогрева, который может составлять от 10 до 30% времени полного испарения капли, капля практически не испаряется [1–3], и давлением паров топлива у поверхности капли можно пренебречь.

Обозначим через  $m_\infty$ ,  $m_0$  концентрацию  $O_2$  на бесконечном удалении от капли и у поверхности капли в газовой фазе соответственно. Тогда для равновесной концентрации  $c_0$  в поверхностном слое жидкой фазы имеем:  $c_0 = \kappa m_0$ , где  $\kappa$  характеризует растворимость  $O_2$  в топливе. Ранее [4] концентрация  $O_2$  варьировалась независимо от размера капли и других параметров процесса. Определим связь между  $m_\infty$  и  $c_0$ . Для потока кислорода  $I$  (моль/с) к поверхности капли, учитывая  $dm/dr = r_0/r^2(m_\infty - m_0)$ , получаем

$$I = 4\pi r_0 D_r (m_\infty - m_0) f,$$

где  $r_0$  — радиус капли;  $D_r$  — коэффициент диффузии  $O_2$  в газовой фазе;  $f$  — так называемый «ветровой множитель» [5], учитывающий увеличение скорости массообмена при движении капли:  $f = 1 + 0,3Re^{1/2}Sc^{1/2}$  ( $Re = 2u_0 r_0 / \nu$ ,  $Sc = \nu / D_r$ ,  $u_0$  — скорость газа вдали от капли,  $\nu$  — кинематическая вязкость газовой фазы). Количество прореагировавшего в капле кислорода дается соотношением:  $I = \theta V_0$ , где  $\theta$  — скорость брутто-процесса  $R \cdot + O_2 \rightarrow$ ,  $V_0$  — объем капли;  $\theta = k_1 [R \cdot]$ ,  $c_0 = k_1 [R \cdot] \kappa m_0$ , где  $[R \cdot]$  — концентрация алкильных радикалов. Обозначая  $h = (3D_r/r_0^2) f$  и  $K = k_1 [R \cdot] \kappa$ , из приведенных выше соотношений получаем

$$m_0/m_\infty = (1 + K/h)^{-1}.$$

Учитывая, что  $[R \cdot] \leq (\omega/k_6)^{1/2}$ , где  $(\omega/k_6)^{1/2}$  — суммарная концентрация ра-

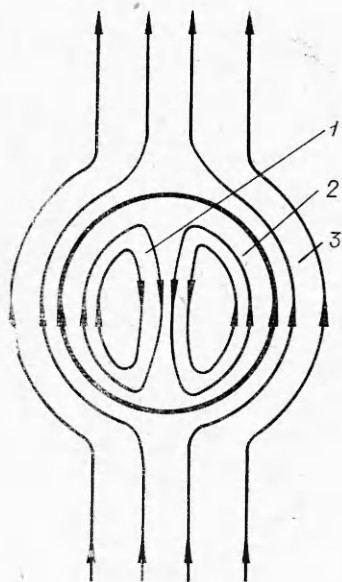


Рис. 1. Циркуляционное течение в движущейся капле.

1 — линии тока в капле; 2 — жидкая фаза; 3 — газовая фаза.

диффузии в жидкой фазе, и  $D_r = D_0/p_\infty$ , где  $D_0$  — коэффициент диффузии  $O_2$  при  $p_\infty = 1$  атм, находим

$$K/h = \left[ \frac{\kappa k_1 (\omega/k_6)^{1/2}}{3fD_0} p_\infty \right] r_0^2.$$

Прежде чем рассчитать  $c_0$  в капле, в которой протекает химическая реакция, для различных давлений воздуха  $p_\infty$  и заданной температуры  $T_\infty$ , остановимся на величине  $\kappa$ , характеризующей растворимость  $O_2$  в углеводородных топливах. Растворимость  $O_2$  в органических соединениях на порядок выше, чем в воде. Концентрация растворенного кислорода в бензине [6, 7] при  $18^\circ C$  и  $p_{O_2} = 1$  атм равна  $1,31 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а в газовой

фазе —  $4,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Еще выше растворимость  $O_2$  в петролейном эфире. Для температур выше  $100^\circ C$  данных о растворимости  $O_2$  в топливах практически нет. Имеющиеся данные, например, для ацетона, эфира [7] показывают, что вплоть до температур, близких температурам кипения этих соединений, величина  $\kappa$  незначительно изменяется. По-видимому, можно считать, что  $\kappa$  слабо зависит от температуры и равна с точностью коэффициента 2 величине  $\kappa$  при  $20^\circ C$ . Полагая  $\kappa = 0,2$  и  $T_\infty = 500^\circ C$ , получаем

$$c_0 = 3,15 \cdot 10^{-3} [p_\infty / (1 + K/h)] \text{ моль/л.}$$

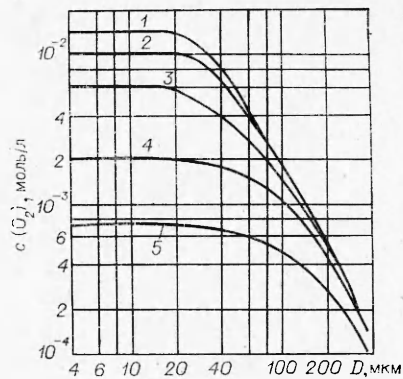
Для  $D_0(T_\infty = 500^\circ C, p_\infty = 1 \text{ атм}) = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , среднего значения  $(\omega/k_6)^{1/2} = 10^{-4}$  моль/л,  $k_1 = 10^9$  л/(моль · с) и  $f = 1$  рассчитаны абсолютные величины концентрации кислорода в капле в зависимости от ее размера при различных давлениях в газовой фазе (рис. 2). Видно, что в каплях размером меньше 40 мкм диффузия в газовой фазе практически не лимитирует процесс окисления.

Отметим, что при испарении капли вследствие уже значительной величины давления паров топлива у поверхности капли величина  $m_0$  изменяется. Но можно показать, что при  $T_\infty = 500^\circ C$  это приводит к снижению  $m_0$ , а следовательно, и  $c_0$  не более чем в 2—3 раза, поскольку поправка на понижение температуры капли [5] в данном случае существенна.

Однако допущение о полном перемешивании при наличии установившегося циркуляционного течения в капле неправомерно. Оправдание этого допущения обычно иллюстрируется наблюдаемым в экспериментах по испарению горящих капель фракционированием раствора, что достаточно хорошо описывается моделью бесконечно быстрого перемешивания в жидкой фазе [1]. В действительности же при большой скорости циркуляций можно полагать, что концентрация любых реагентов вдоль линий тока, изображенных на рис. 1, постоянна. Очевидно, что в этом случае будет иметь место диффузионный перенос массы перпендикулярно линиям тока [8, 9]. Поэтому при наличии циркуляций следует рассматривать диффузию  $O_2$  в капле с некоторым эффективным коэффициентом диффузии.

Случай идеального перемешивания может реализоваться, если направление обтекания капли газовым потоком хаотически меняется (например, в турбулизованном потоке). Эффективными в этом случае будут пуль-

Рис. 2. Зависимость  $c(\text{O}_2)$  от размера капли при различных давлениях воздуха (атм):  
1 — 30; 2 — 20; 3 — 10; 4 — 3; 5 — 1.



сации скорости с периодом меньше  $\bar{\tau} = 10^{-4}$  с ( $\tau$  — характерное время установления стационарных концентраций радикалов). С другой стороны, характерное время установления циркуляционного режима течения в жидкой фазе с линейным размером  $L$ , согласно [9], равно  $L^2/\nu_{\text{ж}}$ , где  $\nu_{\text{ж}}$  — кинематическая вязкость жидкой фазы. Из сравнения характеристических времен видно, что идеальное перемешивание (независимо от свойств турбулизованного потока) может иметь место только в слое жидкой фазы толщиной не более  $L < 10^{-2}\sqrt{\nu_{\text{ж}}}$ , что для типичного значения  $\nu_{\text{ж}}$  ( $300^\circ\text{C}$ )  $\sim 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [10] дает величину  $L \lesssim 10$  мкм.

**Абсорбция кислорода в каплю в диффузионном режиме.** Рассмотрим сначала период прогрева капли. Стационарное уравнение диффузии  $\text{O}_2$  в жидкой фазе с учетом реакции поглощения имеет вид

$$D_{\text{ж}}\Delta c = \theta, \quad (1)$$

где  $D_{\text{ж}}$  — коэффициент диффузии  $\text{O}_2$  в капле;  $\theta$  — скорость реакции  $\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow$ ;  $\Delta = \partial^2/\partial r^2 + 2/r \cdot \partial/\partial r$  — для капли и  $\Delta = d^2/dx^2$  для бесконечно-го полупространства. В дальнейшем будем полагать, что капля равномерно прогрета, так что суммарная концентрация радикалов  $(\omega/k_6)^{1/2}$  в каждой точке жидкой фазы одинакова. Основную долю в суммарной концентрации радикалов составляют радикалы  $\text{R} \cdot$  и  $\text{RO}_2 \cdot$ , концентрации которых связаны соотношением<sup>1</sup>

$$[\text{RO}_2 \cdot] = [k_1 c / (k_{-1} + k_u + k_t)] [\text{R} \cdot] = \beta c [\text{R} \cdot].$$

Учитывая, что  $[\text{RO}_2 \cdot] + [\text{R} \cdot] \simeq (\omega/k_6)^{1/2}$ , получаем

$$\theta = k_1 [\text{R} \cdot] c = k_1 (\omega/k_6)^{1/2} c / (1 + \beta c),$$

тогда уравнение (1) записывается следующим образом:

$$\Delta c = \Phi(c) = \alpha c / (1 + \beta c), \quad (2)$$

$$\alpha = k_1 (\omega/k_6)^{1/2} / D_{\text{ж}}.$$

Для жидкой пленки или капли достаточно больших размеров, когда  $\Delta = d^2/dx^2$ , используя метод [11] для граничных условий  $c(x=0) = c_0$ ,  $c(x=\infty) = 0$ , получим

$$-\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = \left[ \int_{c_0}^0 2\Phi(c) dc \right]^{1/2} = \left[ \frac{2\alpha}{\beta} c_0 - \frac{2\alpha}{\beta^2} \ln(1 + \beta c_0) \right]^{1/2} = q_0. \quad (3)$$

Распределение концентраций  $\text{O}_2$  в жидкой фазе можно рассчитать, используя соотношение

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{\left[ \frac{2\alpha}{\beta} c - \frac{2\alpha}{\beta^2} \ln(1 + \beta c) \right]^{1/2}} = x. \quad (4)$$

Для определения  $\alpha$  необходимо знать величину  $D_{\text{ж}}$ . Поскольку жидкая фаза прогрета до высоких температур ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ), то для оценки коэффициента диффузии в топливе используем выражение [12]

$$D_{\text{ж}}(T_2) = D_{\text{ж}}(T_1) \cdot T_2/T_1 \cdot \mu(T_1)/\mu(T_2),$$

<sup>1</sup> Обозначения  $k_1, k_u, k_t, (\omega/k_6)^{1/2}$  соответствуют обозначениям, принятым в [4].

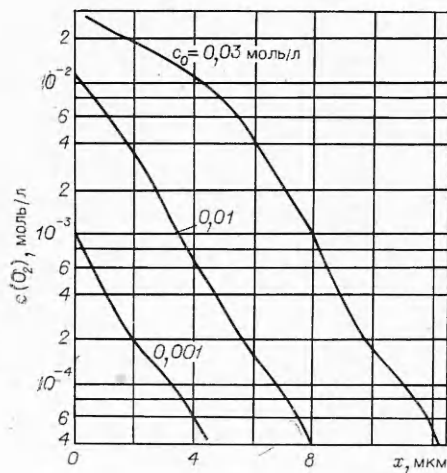


Рис. 3. Зависимость  $c(O_2)$  от  $x$ .

Поскольку рассматривается стационарный случай, то скорость абсорбции  $O_2$  равна скорости образования продуктов окисления. Полный диффузионный поток  $O_2$  (моль/с) в жидкую фазу через единичную площадку  $D_{ж}(dc/dx)_{x=0}$  соответствует скорости образования продуктов окисления (моль/с) в цилиндрическом объеме жидкой фазы с высотой  $x = 0 \div \infty$  и единичной площадью основания, а поток на расстоянии  $x$  от поверхности раздела фаз  $D_{ж}(dc/dx)_x$  — скорости образования продуктов в объеме жидкой фазы протяженностью  $x \div \infty$ .

Величина  $\psi = 1 - \frac{(dc/dx)_x}{(dc/dx)_{x=0}} = 0$  характеризует относительную величину скорости абсорбции  $O_2$ , а значит и скорости образования продуктов в поверхностном слое толщиной  $x$ . Как видно из рис. 4, процесс окисления углеводородов топлива протекает с высокой скоростью только в узком ( $\sim 5$  мкм) поверхностном слое жидкой фазы.

В случае  $\Delta = \partial^2/\partial r^2 + 2/r \cdot \partial/\partial r$  уравнение (2) уже не решается указанным выше способом. Ограничимся случаем, когда  $\beta c \ll 1$ , так что уравнение (2) приводится к виду

$$D_{ж}(\partial^2 c/\partial r^2 + 2/r \cdot \partial c/\partial r) = k_1(\omega/k_6)^{1/2}c. \quad (5)$$

Условие  $\beta c \ll 1$  или  $\beta c_0 < 1$  (поскольку  $c_0 > c$ ) выполняется при указанном выше значении  $\beta$  для  $c_0 \leq 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а для значений  $k_u, k_t \sim 10^7$  с $^{-1}$  — и для  $c_0 \leq 10^{-2}$  моль/л. Решение уравнения (5) с граничными условиями  $c(r=r_0) = c_0, c(r=0) = 0$  имеет вид

$$c = c_0 \frac{r_0}{r} \frac{e^{zr} - e^{-zr}}{e^{zr_0} - e^{-zr_0}}, \quad (6)$$

где  $z^2 = (k_1/D_{ж})(\omega/k_6)^{1/2}$ . Для полного диффузионного потока  $O_2$  в каплю получаем

$$I = 4\pi r_0^2 D_{ж} \frac{dc}{dr} \Big|_{r=r_0} = 4\pi r_0^2 D_{ж} (c_0 z). \quad (7)$$

Величина  $z = 10^6$  м $^{-1}$ , и для  $c/c_0$  из (6) имеем

$$\frac{c}{c_0} \simeq \frac{r_0}{r} e^{-z(r_0-r)}. \quad (8)$$

Из соотношения (8) видно, что на расстоянии 1 мкм от поверхности капли концентрация кислорода падает в  $e$  раз и на расстоянии 5 мкм  $c/c_0 < 0,01$ .

где  $\mu$  — динамическая вязкость растворителя. Величина  $D_{ж}(O_2)$ , например, в гептадекане или топливе Т-5 при 300°С будет  $\sim 10^{-7}$  м $^2$ /с [10, 12]. Подставляя в выражения для  $\alpha$  и  $\beta$  значение  $D_{ж}$  и учитывая, что  $(\omega/k_6)^{1/2} \simeq 10^{-4}$  моль/л,  $k_1 = 10^9$  л/(моль · с),  $k_{-1} + k_u + k_t \simeq 2 \cdot 10^6$  с $^{-1}$ , получаем  $\alpha/\beta^2 = 4 \cdot 10^6$  моль $^2$ /(л $^2$  · м $^2$ ) и  $\alpha c/\beta = (2 \cdot 10^9$  с) моль $^2$ /(л $^2$  · м $^2$ ). Зависимость  $c(x)$  для различных величин  $c_0$ , рассчитанная по соотношению (4), приведена на рис. 3. При  $c_0 = 0,01$  моль/л концентрация растворенного кислорода на расстоянии около 5 мкм от поверхности в глубь жидкой фазы уже составляет около  $10^{-4}$  моль/л.

Наличие быстрых циркуляций несколько увеличит скорость реакции, поскольку, согласно [8], приводит к формальному увеличению  $D_{ж}$  в 2,5 раза, т. е. увеличению  $I$  в  $\sim 1,5$  раза.

Из (6), (7) получаем, что скорость процесса  $I \propto (\omega)^{1/4}$ . Поскольку  $I \sim c_u^{1/4}$ , так как  $\omega \sim c_u$  [4], где  $c_u$  — концентрация инициатора радикальных процессов в жидкой фазе, то может показаться, что даже малые количества инициаторов также эффективны. Но время установления стационарных концентраций радикалов равно  $(\omega/k_6)^{1/2}$  и для малых  $c_u$  может по порядку величины быть близким времени прогрева капли, и, следовательно, процесс окисления не успеет развиваться.

**Профиль концентраций продуктов окисления.** Генерация продуктов окисления в зоне реакции в период прогрева капли приводит как к диффузии продуктов в объем жидкой фазы, так и к дальнейшему концентрированию продуктов в поверхностном слое капли. Рассмотрим накопление продуктов окисления в неиспаряющейся капле с момента, когда в капле установился стационарный профиль концентраций  $O_2$ . Обозначим через  $c_i$  концентрацию  $i$ -го продукта окисления в жидкой фазе,  $\theta_i = \eta_i \theta$  — скорость его образования ( $\theta$  — суммарная скорость процесса окисления). Уравнение нестационарной диффузии продукта имеет вид

$$D_i \Delta c_i + \eta_i \theta = \partial c_i / \partial t, \quad (9)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го продукта в жидкой фазе. Стационарное уравнение абсорбции  $O_2$  имеет вид (1). Обозначая  $g = D_i c_i + D_{ж} \eta_i c$ , после умножения (1) на  $\eta_i$  и сложения с (9) получим

$$D_i \Delta g = \partial g / \partial t. \quad (10)$$

Поскольку продукты окисления не испаряются в период прогрева капли, а  $(\partial c / \partial r)_{r=r_0} = 0$  (или  $(\partial c_i / \partial x)_{x=0} = 0$  — для плоского случая), находим граничное условие для  $\theta = k_1 \sqrt{\omega / k_6} \cdot c$ :

$$-\frac{\partial g}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = D_{ж} \eta_i c_0 z \quad (11)$$

и для плоского случая

$$-\frac{\partial g}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_{ж} \eta_i q_0. \quad (12)$$

В момент  $t = 0$ , поскольку  $c_i = 0$ , имеем  $g = D_{ж} \eta_i c$ , где  $c$  — решение уравнения (1). Вместе с тем  $c \leq c_0 \ll 1$  моль/л, т. е. существенно меньше концентрации продуктов окисления, образующихся за времена порядка миллисекунд. Поэтому с точностью  $\leq c_0$  значение  $c_i$  и величины суммарной концентрации продуктов окисления  $c_{\Sigma}$  определим, предполагая  $g \simeq 0$  при  $t = 0$ .

Для полуограниченного тела с граничными условиями (12) решение (10) имеет вид [13]

$$g(x, t) = 2D_{ж} \eta_i q_0 \sqrt{D_i t} \operatorname{ierfc}(x/2\sqrt{D_i t}), \quad (13)$$

где  $\operatorname{ierfc}(y) = \frac{1}{\pi} e^{-y^2} - y \operatorname{erfc}(y)$ ;  $\operatorname{erfc}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-x^2} dx$ .

Из соотношения (13) находим суммарную концентрацию продуктов окисления в поверхностном слое жидкой фазы при  $x = 0$

$$c_{\Sigma} \propto 2D_{ж} q_0 \sqrt{t/\pi D_i}. \quad (14)$$

Соотношение (14) справедливо до степени окисления  $\gamma = c_{\Sigma} / c_n \sim 0,3$ , где  $c_n$  — начальная концентрация раствора, моль/л. При  $\gamma > 0,3$  следует уже учитывать «выгорание» смеси, поскольку, например, при  $t \rightarrow \infty$  по (14)  $c_{\Sigma} \rightarrow \infty$ . Однако в рассматриваемых случаях величина  $c_{\Sigma}$ , как правило,

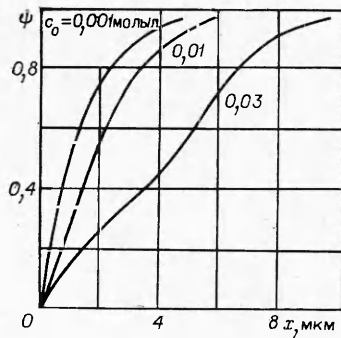


Рис. 4. Зависимость  $\psi$  от  $x$ .

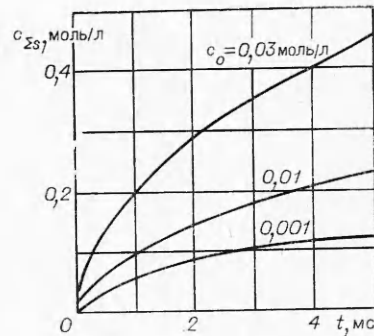


Рис. 5. Зависимость  $c_{\Sigma s}$  от  $t$ .

не достигает значений  $\sim 1$  моль/л, что соответствует  $\gamma \geq 0,3$  для  $c_n \sim \sim 3$  моль/л и «выгорание» исходной смеси можно не учитывать. Для получения  $c_{is}$  выражение (14) следует умножить на  $\eta_1$ . Распределение  $c_x$  по  $x$  оценим по приближенному соотношению, которое следует из (13):

$$c_x(x) = c_{\Sigma s} \exp(-x^2/4D_i t).$$

Зависимости  $c_{\Sigma s}$  от времени для различных значений  $c_0$  приведены на рис. 5. В расчетах использовались значения  $D_{ж} \sim 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $D_i \sim 3,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с и значения  $\alpha, \beta$ , указанные выше. Если воспользоваться данными [14], то при температурах жидкой фазы  $\sim 350^\circ\text{C}$   $k_u, k_t \sim 10^7$  с<sup>-1</sup>, т. е.  $\beta$  в этом случае уменьшается в 10 раз, так что величины  $c_{\Sigma s}$  возрастут примерно в 3 раза в сравнении с приведенными на рис. 5. Если время реакции  $t = 1$  мс, то на расстоянии около 11 мкм  $c_x/c_{\Sigma s} < 0,1$ . Для  $t = 3$  мс расстояние возрастет в  $\sqrt{3}$  раз, т. е. составит около 20 мкм.

В случае шара для  $Fo = D_i t / r_0^2$  решение (10) с граничными условиями второго рода (11) для  $g(r = r_0, t)$  имеет вид [13]

$$g(r = r_0, t) = (D_{ж} \eta_1 c_0 z) r_0 [e^{Fo} (1 + \operatorname{erf}(\sqrt{Fo})) - 1].$$

Поскольку для малых чисел  $Fo$   $\operatorname{erf}(\sqrt{Fo}) \approx 2/\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{Fo}$  и  $\sqrt{Fo} \gg Fo$ , то приближенно получим

$$g(r = r_0, t) = (D_{ж} \eta_1 c_0 z) r_0 \cdot 2\sqrt{Fo}/\sqrt{\pi}.$$

Учитывая, что  $g(r = r_0, t) \approx D_i c_{is}$ , получаем

$$c_{\Sigma s} \approx \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k_1 \left(\frac{\omega}{k_0}\right)^{1/2} \frac{D_{ж}}{D_i} t}. \quad (15)$$

За 3 мс величина  $c_{\Sigma s}$  достигнет значения  $34c_0$ , что для  $c_0 = 0,01$  моль/л дает  $c_{\Sigma s} \sim 0,34$  моль/л. Применимость формулы (15) ограничена, во-первых, значениями  $c_0 \leq 0,01$  моль/л, во-вторых, условием с  $Fo \ll 1$ , что для  $t = 3$  мс указывает на применимость оценок для капель размером более 30 мкм.

Если не рассматривать испарения капли, то, начиная с  $Fo = 0,5$ , величина  $c_x$  будет возрастать по линейному закону [13].

**Абсорбция кислорода в испаряющуюся каплю.** Модель полубесконечного пространства является хорошим приближением для капель или жидких пленок с линейными размерами, много большими глубины проникновения абсорбирующегося кислорода в жидкую фазу. Рассмотрим абсорбцию  $O_2$  в движущейся системе координат, жестко связанной с поверхностью раздела фаз. Область  $x > 0$  соответствует жидкой фазе, а  $x < 0$  — газовой фазе. Начало координат совмещено с поверхностью жидкой фазы, где концентрация растворенного кислорода равна  $c_0$ . В этой системе координат жидкая фаза движется со скоростью  $u$ , равной линейной ско-

рости испарения. В стационарном режиме уравнение абсорбции  $O_2$  имеет вид

$$D_{\text{ж}} \cdot d^2c/dx^2 + u \cdot dc/dx - \theta = 0. \quad (16)$$

Для случая  $\beta c \ll 1$ , когда  $\theta = k_1(\omega/k_6)^{1/2} c$  решение уравнения (16) с граничными условиями  $c(x=0) = c_0(x=\infty) = 0$ , получаем [15]

$$-\frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{uc_0}{2D_{\text{ж}}} + \frac{uc_0}{2D_{\text{ж}}} \sqrt{1 + \frac{4D_{\text{ж}}}{u^2} k_1 \left(\frac{\omega}{k_6}\right)^{1/2}}. \quad (17)$$

Для нестационарной диффузии  $i$ -го продукта окисления в жидкой фазе запишем уравнение

$$D_i \cdot d^2c_i/dx^2 + u \cdot dc_i/dx + \eta_i \theta = \partial c_i/\partial t. \quad (18)$$

Однако в отличие от (9) уравнение (18) имеет стационарное решение, поскольку в данном случае продукты окисления могут испаряться. Определим стационарное распределение суммарной концентрации  $c_{\Sigma}$  продуктов окисления в жидкой фазе, предполагая все  $D_i$  одинаковыми. Поскольку  $\eta_i = 1$  для  $c_{\Sigma}$ , то с учетом  $\partial \bar{c}_{\Sigma}/\partial t = 0$ , складывая (16), (18), получим

$$D_i \frac{d^2}{dx^2} \left( \bar{c}_{\Sigma} + \frac{D_{\text{ж}}}{D_i} c \right) + u \frac{d}{dx} (\bar{c}_{\Sigma} + c) = 0. \quad (19)$$

Из (19) для  $D_i \sim D_{\text{ж}}$  с точностью до  $c \ll c_0$  находим

$$\bar{c}_{\Sigma}/\bar{c}_{\Sigma s} = \exp(-u/D_i \cdot x). \quad (20)$$

Таким образом, характерное расстояние, на котором величина  $\bar{c}_{\Sigma s}$  уменьшается в  $e$  раз, равно  $x \sim D_i/u$ .

Для испаряющейся капли с текущим радиусом  $r$ , пользуясь соотношениями  $u = -dr/dt$ ,  $ur = K/8$  ( $K = (d_0^2 - d^2)/t$  и  $d = 2r$ ), показатель экспоненты в (20) можно преобразовать в вид:  $(K/8D_i)/(x/r)$ . Константа испарения капли  $K$  не зависит от ее размера и для среднего значения (горящих капелек)  $K = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с оценка относительного расстояния от поверхности капли ( $x/r$ ), на котором величина  $\bar{c}_{\Sigma s}$  уменьшается в  $e$  раз, дает  $(x/r) \sim 8D_i/K \sim 0,24$ .

Оценку  $\bar{c}_{\Sigma s}$  сделаем следующим образом. В единицу времени через единичную площадку в жидкую фазу поступает  $\Phi = D_{\text{ж}}/(dc/dx)_{x=0} - uc_0$  молей кислорода. Это количество кислорода расходуется только на окисление углеводородов. Поскольку рассматривается стационарный случай, то  $\Phi$  равно числу молей продуктов окисления, содержащих связанный кислород, поступающих в газовую фазу  $u\bar{c}_{\Sigma s}$ . Таким образом,

$$\bar{c}_{\Sigma s} \simeq D_{\text{ж}}/u \cdot (dc/dx)_{x=0} - c_0. \quad (21)$$

При  $u \rightarrow 0$   $\bar{c}_{\Sigma s} \rightarrow \infty$ , что обусловлено обращением при  $u = 0$  (18) в уже рассмотренное уравнение (9), для которого отсутствует стационарное решение.

Если  $K = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, то скорость движения поверхности капли с радиусом  $r = 5 \cdot 10^{-5}$  м вследствие испарения равна  $2,5 \cdot 10^{-3}$  м/с. Подставляя в (21) соотношение (17), можно показать, что для указанных выше параметров  $u$ ,  $D_{\text{ж}}$ ,  $q_0$  и значений  $c_0$ , варьируемых в интервале  $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, соотношение (21) приводится к виду

$$\bar{c}_{\Sigma s} \simeq c_0/u \cdot \sqrt{D_{\text{ж}} k_1 (\omega/k_6)^{1/2}}. \quad (22)$$

Так, например, для  $c_0 \sim 10^{-2}$  моль/л, используя указанные значения  $D_{\text{ж}}$ ,  $u$ ,  $k_1$ ,  $(\omega/k_6)^{1/2}$ , получаем  $\bar{c}_{\Sigma s} \sim 0,4$  моль/л.

**Заключение.** В модели полного перемешивания в жидкой фазе процесс окисления в каплях размером  $\leq 40$  мкм протекает в кинетической области. Диффузия кислорода в газовой фазе практически не лимитирует суммарного процесса. Концентрация кислорода, растворенного в жидкой фазе, однородна по сечению капли и определяется в основном величинами

$p_{\infty}$  и  $T_{\infty}$ . Таким образом, анализ кинетических схем процесса, выхода и природы продуктов окисления в жидкой фазе, проведенный в [4], в рамках этой модели применим для капель размером до 40 мкм. Вместе с тем установившееся циркуляционное течение Адамара — Рыбчинского в движущихся каплях не обеспечивает режима полного перемешивания в жидкой фазе. Можно полагать, что в большинстве реальных случаев модель абсорбции  $O_2$  в диффузионном режиме массопереноса является хорошим приближением. При анализе этого режима предполагалась однородность суммарной концентрации радикалов в жидкой фазе по сечению капли. Однако концентрация алкильных радикалов в общем случае зависела от концентрации растворенного кислорода.

При изменении концентрации кислорода на границе раздела фаз при заданном значении суммарной концентрации радикалов  $\sim 10^{-4}$  моль/л найдено, что концентрация растворенного кислорода в жидкой фазе уменьшается на два порядка уже на расстоянии от поверхности около 5 мкм, т. е. толщина реакционной зоны образования продуктов окисления составляет в этом случае несколько микрон. Диффузия продуктов из зоны реакции распределяет их по объему капли. За время прогрева около 3 мс концентрация продуктов окисления на поверхности капли может достигать 0,3 моль/л и более, что соответствует степени окисления  $\sim 10\%$  и более, если начальная концентрация углеводородного топлива  $\sim 3$  моль/л. При испарении капли картина абсорбции существенно не изменяется. В испаряющейся капле или пленке топлива устанавливается стационарное распределение концентрации не только  $O_2$ , но и продуктов окисления. Независимо от модели абсорбции  $O_2$  за характерные времена порядка миллисекунд процесс окисления приводит к заметному изменению поверхностного состава жидкой фазы. Таким образом, процесс окисления в жидкой фазе необходимо учитывать в расчетах характеристик предпламенного прогрева и испарения капель и пленок углеводородных топлив.

Поступила в редакцию  
30/IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Sirignano, C. K. Law. Preprint of paper for Symposium on Evaporation.— Combustion of Fuel Droplets. San-Francisco, 1976.
2. К. К. Грейвз, Д. В. Бар.— В сб.: Основы горения углеводородных топлив. М., ИЛ, 1960.
3. C. K. Law. Letters in Heat and Mass Transfer, 1975, 2, 6.
4. Г. А. Махов, К. П. Куденогий. ФГВ, 1980, 16, 5.
5. Н. А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
7. Справочник по растворимости. Т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1965.
8. R. K. Koenig, J. C. Brink. Appl. Sci. Res., 1950, A2, 2.
9. Б. И. Броунштейн, Г. А. Фишбейн. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. Л., Химия, 1977.
10. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
12. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976.
13. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., Высшая школа, 1967.
14. A. Fish. Advan. Chem. Ser., 1968, 76, II, 69.
15. Э. Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., Наука, 1971.