

3. А. Г. Мержанов, А. М. Столин. Докл. АН СССР, 1971, 198, 6.
4. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3.
5. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4.
6. А. М. Столин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 4.

К ОЦЕНКЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

В. П. Грачухо, А. М. Степанов, А. А. Хватцев

На основе металлсодержащих горючих с высокоэффективными жидкими окислителями (перекись водорода) можно получить топливо, обеспечивающее высокие значения удельной тяги ракетных двигателей [1]. В продуктах сгорания такого топлива окислы металлов из-за больших теплот испарения присутствуют в конденсированной фазе. Попадая в сопло двигателя, частички окислов ускоряются под действием вязких сил, вызванных их скольжением относительно газа; происходит обмен частичек с газом кинетической энергией и теплом. Запаздывание скорости и температуры взвеси приводит к так называемым двухфазным потерям удельной тяги, которые резко возрастают с увеличением концентрации и размеров частичек в сопле. Размеры частичек определяются в основном процессами их агломерации [2—4].

Анализ работ по двухфазным течениям в соплах [5] показывает, что в настоящее время с помощью двумерных газодинамических теорий можно достаточно точно вычислить потери удельной тяги и экстремальный контур сопла при наличии агломерации взвеси. Для проведения таких расчетов необходимо, конечно, знать начальные размеры взвешенных частичек, т. е. их размеры на выходе из камеры сгорания. Известно несколько экспериментальных работ [2, 3, 6, 7], в которых определялись размеры частичек окисла, образующихся при горении алюминизированных топлив; однако отбор частичек в этих экспериментах проводился за срезом сопла двигателя. По-видимому, первое детальное исследование конденсированных продуктов сгорания, образующихся непосредственно в камере сгорания, было выполнено в работе [8].

Цель настоящей работы состоит в оценке размеров частичек окисла, образующихся при сгорании частиц металла, введенного в горючее в качестве добавки или получающегося при разложении его гидрида.

Расчет

Поскольку скорости движения в камере сгорания невелики, можно, по-видимому, считать, что размеры образующихся здесь частичек окисла определяются в первую очередь процессами зародышеобразования и конденсации вблизи горячей частицы металла, а последующая агломерация частичек играет второстепенную роль. Кинетика образования зародышей и конденсация окисла неразрывно связаны с процессами горения и переноса массы и тепла вблизи частицы. Расчетная модель должна в какой-то мере учитывать указанные процессы.

За последние годы разработано довольно большое число расчетных схем парофазного горения металлической частицы [9—13], различающихся исходными предположениями относительно протекающих вблизи

частицы процессов. Насколько существенно их различие при расчете скорости испарения металла, достаточно подробно исследовано в работе [14]. Здесь рассматривается еще одна схема¹, которая, как указывают авторы, является дальнейшим уточнением модели [11]. Скорости испарения металла, вычисленные в [14] по предложенной модели горения и по «более точной» модели [12], оказались весьма близкими, хотя между этими моделями имеется существенное различие. Их можно рассматривать как два предельных случая конденсации окисла вблизи горячей частицы. В работе [14] рассматривается гетерогенная конденсация, когда пары окисла не успевают или не могут по какой-либо причине (например, отсутствие центров конденсации) конденсироваться в объеме вблизи частицы (за исключением поверхности горения) и конденсируются только на поверхностях, где заведомо есть в избытке центры конденсации — на границе с окружающей средой и на самой частице. В работе [12] рассматривается случай гомогенной конденсации, когда пары окисла, напротив, почти полностью конденсируются, не доходя до внешней среды и до поверхности частицы. В настоящее время трудно сказать, какая из моделей ближе к действительности.

Предположение о фазовом равновесии окисла в любой точке вблизи горячей частицы делает невозможным применение модели с гомогенной конденсацией [12] даже для оценки размеров частичек образующегося окисла. Попытаемся выполнить такую оценку в рамках модели горения с гетерогенной конденсацией, взяв за основу расчетную схему [14]. Авторы [14] анализировали применимость предложенной ими модели только для расчета скоростей горения. В данной работе, помимо этого, определяются поля температур и массовых скоростей вблизи частицы. От них главным образом зависит «судьба» окисла, образующегося в зоне горения.

Принимается, что горячая металлическая частица радиуса r_s окружена поверхностью горения ($r = r_r$), на которой встречаются и полностью сгорают пары металла и окислитель. Образовавшийся при этом газообразный окисел диффундирует к поверхности частицы и в окружающую среду ($r = \infty$). Та часть окисла, которая образуется в конденсированном виде, полностью остается на поверхности горения. Пространство между поверхностью частицы и поверхностью горения будем называть первой зоной; пространство от поверхности горения до внешней границы среды (на бесконечности) — второй зоной. Конденсация паров окисла может идти только на границах зон, где устанавливается фазовое равновесие окисла.

Удельные теплоемкости всех компонентов считаются одинаковыми и, так же как теплоты реакций и фазовых переходов, не зависящими от температуры. В таком случае удельная энтальпия паров металла, окисла и нейтрального газа

$$i_m = i_{ок} = i_n = c_p T,$$

удельная энтальпия окислителя

$$i_k = c_p T + (1 + \beta) Q,$$

энтальпии конденсированных металла и окисла

$$i_m^* = c_p T - l_m, \quad i_{ок}^* = c_p T - l_{ок}.$$

Здесь l_m и $l_{ок}$ — соответствующие удельные теплоты испарения, Q — удельная теплота образования газообразного окисла, β — стехиометрический коэффициент реакции металл — окислитель; индексы м, ок, n относятся

¹ Схема 1 в классификации [14].

соответственно к парам металла, окисла, нейтрального газа; к соответствующему окислителю, а * — конденсированному металлу и окислу.

Тепловой поток (сумма потоков физической энтальпии и теплопроводности) внутри каждой зоны не меняется и может быть рассчитан по формуле

$$q_i = g_i c_p T - 4\pi r^2 \lambda (\partial T / \partial r), \quad (1)$$

где $i=1, 2$ — номер зоны; g — полный поток массы, он терпит разрыв только на поверхности горения; λ — коэффициент теплопроводности.

Массовые потоки исходных реагентов в любой зоне также не меняются и вычисляются по формуле

$$g_j = g_i n_j - 4\pi r^2 \rho D (\partial n_j / \partial r), \quad (2)$$

где $j=m$, если $i=1$, и $j=k$, если $i=2$; n_j — массовая доля j -го компонента; D — коэффициент диффузии; ρ — плотность газа.

Поскольку фазовые превращения окисла происходят только на границах зон, внутри каждой зоны не меняется и массовый поток паров окисла

$$(g_{ок})_i = g_i n_{ок} - 4\pi r^2 \rho D (dn_{ок} / dr). \quad (3)$$

Аналогично [12], введем безразмерные переменные

$$\theta = c_p T / l_{ок}, \quad \eta_i = c_p g_i / 4\pi \lambda_0 r, \quad \xi = \lambda / \lambda_0 = (\theta / \theta_0)^{\gamma}$$

(λ_0 — теплопроводность газа при стандартной температуре T_0) и параметры

$$A_i = q_i / c_p l_{ок}, \quad B_i = q_j / q_i, \quad \omega = g_2 / g_1.$$

Число Льюиса $\lambda / c_p \rho D$ ниже полагается равным единице. Поток нейтрального газа всюду равен нулю; поэтому поток паров окисла в любой i -й зоне может быть вычислен как разность полного потока массы g_i и потока одного из исходных реагентов g_j : $(g_{ок})_i = g_i - g_j$. В каждой зоне имеем три уравнения ((1) — (3) в безразмерном виде)

$$\xi (\partial \theta / \partial \eta_i) = A_i - \theta; \quad (4)$$

$$\xi (\partial n_j / \partial \eta_i) = B_i - n_j;$$

$$\xi (\partial n_{ок} / \partial \eta_i) = 1 - B_i - n_{ок},$$

определяющих соответственно поле температур, концентраций исходных реагентов и паров окисла. Постоянные A_i и B_i находятся для каждой зоны из условий на ее границах.

Первая зона ($i=1, r_s < r < r_r$). На поверхности частицы ($r=r_s$) пары металла и окисла насыщены, поэтому их концентрации могут быть вычислены по зависимостям

$$n_{мs} = \frac{\mu_m p_{мс}}{\mu p}, \quad (5)$$

$$n_{окs} = \frac{\mu_{ок} p_{окс}}{\mu p}, \quad (6)$$

где $p_{мс}$ и $p_{окс}$ — давления насыщенных паров соответственно металла и окисла при температуре частицы T_s ; μ и p — молекулярный вес газа и давление во внешней среде.

Весь сконденсировавшийся на поверхности частицы окисел здесь же и остается. Тепло, подводимое к частице (в том числе и за счет поверхностной конденсации), расходуется на испарение металла

$$q_i - g_{ок} (c_p T - l_{ок}) = g_m (c_p T - l_m). \quad (7)$$

Отсюда следует, что $A_1 = \theta_s + B_1 [1 - (l_m/l_{ок})] - 1$. На поверхности горения ($r=r_r$) пары металла полностью сгорают и

$$n_{мг} = 0. \quad (8)$$

Вторая зона ($i=2, r_r < r < \infty$). На поверхности горения

$$n_{кг} = 0. \quad (9)$$

Здесь устанавливается фазовое равновесие окисла, поэтому концентрация его паров вычисляется по формуле

$$n_{окг} = \mu_{ок} p_{окг} / \mu p. \quad (10)$$

Поскольку весь сконденсировавшийся здесь окисел остается, имеет место скачок полного потока массы $g_2 = \omega g_1$ и, следовательно,

$$\eta_2 = \omega \eta_1. \quad (11)$$

Стехиометрия соотношения паров металла и окислителя $\beta g_k = -g_m$ обуславливает равенство

$$B_2 = -B_1 / \beta \omega. \quad (12)$$

Тепловой поток претерпевает скачок на величину разности тепла образования газообразного окисла и энтальпии «остающегося» на поверхности горения конденсированного окисла

$$q_2 - q_1 = (g_2 - g_1) (c_p T - l_{ок}) - (1 + \beta) Q g_k, \quad (13)$$

откуда

$$A_2 = A_1 / \omega + (1 - 1/\omega) (\theta_r - 1) - (1 + \beta) (Q/l_{ок}) B_2.$$

Во внешней среде ($r = \infty$) известны температура и содержание окислителя

$$\theta = \theta_v, \quad (14)$$

$$n_k = n_{k,v}, \quad (15)$$

а пары окисла считаются насыщенными и, следовательно, их содержание тоже известно

$$n_{ок} = n_{ок,v} = \mu_{ок} p_{ок,v} / \mu p. \quad (16)$$

Интегрируя уравнение (4) в первой зоне от поверхности частицы до поверхности горения, а во второй зоне от поверхности горения до границы с внешней средой, получим следующие соотношения:

$$\frac{A_1 - \theta_r}{A_1 - \theta_s} - \frac{B_1}{B_1 - n_{мс}} = \frac{1 - B_1 - n_{окг}}{1 - B_1 - n_{окс}}; \quad \frac{A_2 - \theta_v}{A_2 - \theta_r} - \frac{B_2 - n_{кг}}{B_2} = \frac{1 - B_2 - n_{окг}}{1 - B_2 - n_{окг}}. \quad (17)$$

При интегрировании были использованы условия (8), (9) и (14)–(16). Соотношения (17) вместе с равенствами (5)–(7), (10), (12), (13) составляют систему уравнений, в которые входят соответственно неизвестные: $A_i, B_i, \theta_s, \theta_r, \omega, n_{мс}, n_{окс}, n_{окг}$. Указанная система сводилась к одному трансцендентному уравнению относительно θ_s , которое решалось численно на ЭВМ итерационными методами. Все вычисления были выполнены для случая горения частиц магния в смесях кислорода с азотом и следующих внешних условий: $T_v = 1000 \div 2200^\circ\text{C}$; $n_{кг} = 0,1 \div 0,6$; $p = 1 \div 100$ атм. Термодинамические константы были взяты из [15].

Прежде всего представляет интерес направление массовых скоростей в обеих зонах, поскольку «судьба» конденсированного окисла в данной модели решена довольно произвольно — окисел остается на поверхности горения. Строго говоря, описанная модель справедлива лишь

тогда, когда газовые потоки в зонах 1 и 2 направлены навстречу друг другу. Именно в этом случае окисел будет накапливаться на поверхности горения.

Легко показать, что массовая скорость газа в первой зоне направлена от частицы. Действительно, исключив из первого соотношения (17) и равенства (7) параметр A_1 , найдем

$$B_1 = \frac{(1 + \theta_r - \theta_s) n_{Ms}}{\theta_r - \theta_s + \left(1 - \frac{l_M}{l_{OK}}\right) n_{Ms}}$$

Для большинства металлов (Mg, Be, Al), используемых в качестве горючего, $l_M/l_{OK} < 1$, а при развитом парофазном горении, естественно, $\theta_r > \theta_s$. Поэтому отношение потоков $g_m/g_1 = B_1$ — величина положительная. Поток паров металла при диффузионном горении направлен к поверхности горения ($g_m > 0$). Полный поток массы g_1 направлен, следовательно, в ту же сторону ($g_1 > 0$).

О направлении потока газа во второй зоне можно судить теперь по знаку $g_2/g_1 = \omega$. На рис. 1 показаны области значений внешних параметров (температуры среды и содержания в ней окислителя), при которых величина ω меньше нуля (область ниже кривой 1), либо больше нуля (область выше кривой 1).

На этом же рисунке отмечена граница (кривая 2), отделяющая друг от друга две области значений T_e и n_{K_2} , в одной из них $\omega < 1$ (область ниже кривой 2), в другой (выше кривой 2) $\omega > 1$. Границы 1 и 2 (рис. 1) рассчитаны для давления $p = 1$ атм. С повышением давления (до 100 атм) эти границы практически не меняются.

Эта часть расчета привела к некоторым интересным результатам.

1. Из рис. 1 видно, что во всех практически интересных случаях массовый поток газа во второй зоне (так же как и в первой) направлен от частицы ($\omega > 0$). Это означает, что фактически весь конденсированный окисел, кроме сконденсировавшегося на частице, выносится потоком газа в окружающую среду. К такому же выводу пришли и авторы работы [12], поскольку поверхность накопления окисла (по расчету) оказалась на весьма больших расстояниях от частицы.

2. При достаточно высоких температурах окружающей среды и содержаниях в ней окислителя (например, при $T_e = 1000^\circ\text{C}$, $n_{K_2} > 0,3$) формально получалось, что массовая скорость газа во второй зоне больше, чем в первой (рис. 1, область $\omega > 1$). Это, очевидно, означает, что на поверхности горения должно испаряться некоторое количество накопившегося там окисла. В квазистационарной модели этого не может быть. Подобный результат является следствием произвольного совмещения в модели [14] поверхности горения и поверхности накопления конденсированного окисла.

В такой ситуации предполагалось, что полные потоки газа в обеих зонах равны и, естественно, от условия фазового равновесия на поверхности горения пришлось отказаться. Иначе говоря, в сформулированной ранее задаче условие (10) заменялось условием $\omega = 1$. Последнее означает, что конденсация окисла считалась возможной только во внешней среде и на поверхности частицы.

3. Можно было оценить массовую долю окисла, сконденсировавшегося на частице и предположительно существующего после выгорания металла в виде крупных полых оболочек,

$$(g_{OK})_1 / (1 + \beta) g_K = (1 - 1/B_1) / (1 + 1/\beta).$$

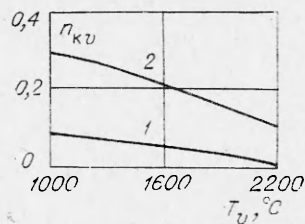


Рис. 1.

Оказалось, что эта доля очень слабо зависит от давления, температуры и содержания окислителя во внешней среде. Во всем изученном диапазоне параметров она была около 16%, если на поверхности горения окисел не конденсировался, т. е. $\omega = 1$. Измеренная в опытах [8] эта величина составляет в среднем 17%. В работе [16] исследовались продукты горения конгломератов из частиц магния (10—20 мкм) в нагретом до 750°C воздухе при атмосферном давлении. Остающиеся на подвеске продукты состояли из хрупких оболочек окисла с размерами, немного превышающими размеры исходных частиц магния. Согласно [16], масса этих продуктов сгорания составляла около 25% от начальной массы металла. Следовательно, она составляла около $0,25\beta/(1+\beta) \approx 15\%$ от массы всего образующегося после горения окисла.

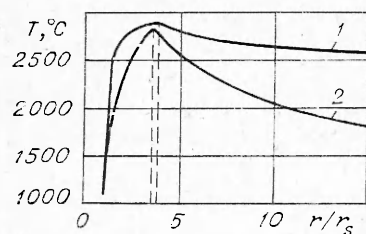


Рис. 2.

При $\omega < 1$ с уменьшением содержания окислителя до 0,1 при температуре среды 1000°C доля окисла, конденсирующегося на поверхности металла, уменьшается до 10%. Почти во всех случаях большая часть окисла (около 84%) направляется во внешнюю среду и конденсируется там. Исключение опять же составляет случай $\omega < 1$: с уменьшением

концентрации окислителя до 0,1 при $T_v = 1000^\circ\text{C}$ доля окисла, направляющегося в окружающую среду, падает до 50%; при этом возрастает (до 40%) доля окисла, конденсирующегося на поверхности горения.

4. Во всем исследованном диапазоне внешних параметров была вычислена скорость горения частицы

$$k_r = -dr_s^2/dt = (2B_1\lambda_0/c_p\rho_m^*)\eta_s. \quad (18)$$

Здесь ρ_m^* — плотность конденсированного металла; величина η_s рассчитывалась по формуле, полученной интегрированием первого из уравнений (4)

$$\eta_s = \int_{\theta_r}^{\theta_s} \frac{\xi d\theta}{A_1 - \theta} + \frac{1}{\omega} \int_{\theta_v}^{\theta_r} \frac{\xi d\theta}{A_2 - \theta}.$$

Оказалось, что скорости горения очень мало отличаются от вычисленных в работе [12]², хотя поля температур вблизи частицы получались при этом существенно различными. На рис. 2 сравниваются поля температур вблизи горячей частицы Mg, полученные в [12] (1) и настоящей работе (2). Расчет проведен при $T_v = 1300^\circ\text{C}$, $n_{K_v} = 0,23$, $p = 1$ атм. Малое различие скоростей горения в этих двух расчетных моделях кажется несколько странным. Действительно, поток паров металла с поверхности частицы определяется местным потоком тепла, теплопроводностью и теплом, выделяющимся при поверхностной конденсации окисла.

$$g_M l_M = 4\pi r_s^2 \lambda_s (dT/dr)_s - (g_{OK})_s l_{OK}.$$

Градиент температуры $(dT/dr)_s$ в модели с гомогенной конденсацией [12] всегда заметно больше такового в модели с гетерогенной конденсацией (см. рис. 2). Однако если в первой модели пары окисла практически не проникают к поверхности частицы $(g_{OK})_s \approx 0$, во второй значи-

² Такой же результат получился в работе [14] при $\omega > 1$.

тельная их часть (около 16%) конденсируется на этой поверхности. Несмотря на то, что действие теплопроводности и поверхностной конденсации в сравниваемых моделях разное (в количественном отношении), суммарный эффект, который они оказывают на скорость испарения металла, получается одинаковым. Иначе говоря, безразлично, каким способом тепло конденсации окисла передается частице: непосредственно при поверхностной конденсации, или же сначала конденсация идет в объеме вблизи частицы, а выделившееся при этом тепло подводится к ней теплопроводностью.

Естественно, что в изложенной модели горения везде вблизи частицы (кроме поверхностей, где идет конденсация окисла) пар окисла оказывается перенасыщенным (например, рис. 2, 1 соответствует насыщенному пару, 2 — максимально перенасыщенному). Зная поле температур и содержание паров окисла, можно по формуле Френкеля — Зельдовича [17] рассчитать скорость образования зародышей частичек окисла в единице объема, критического для локального перенасыщения размера

$$I = \alpha \sqrt{2\sigma\mu_{\text{ок}}/\pi N_A} \cdot S/\rho_{\text{ок}}^* (\rho_{\text{ок}}/kT)^2 e^{-a}, \quad (19)$$

где $a = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_{\text{ок}}}{\ln^2 S} (\mu_{\text{ок}}/N_A \rho_{\text{ок}}^*)^2 (\sigma/kT)^3$. Здесь α — коэффициент конденсации, S — перенасыщение, т. е. отношение локального парциального давления пара окисла к давлению насыщенного пара над плоской поверхностью $\rho_{\text{ок}}(T)$, в каждой зоне вычисляется по формуле

$$S = \mu p n_{\text{ок}} / \mu_{\text{ок}} p_{\text{ок}}, \quad (20)$$

σ — поверхностное натяжение жидкого окисла, $\rho_{\text{ок}}^*$ — его плотность, N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана.

Интегрируя выражение (19) по объему от поверхности металла до границы с внешней средой, найдем скорость образования зародышей

$$dN/dt = \int_{r_s}^{\infty} I 4\pi r^2 dr.$$

Заметим, что при $r \rightarrow \infty$ $I = 0$, так как $S(\infty) = 1$. Перейдем к интегрированию по переменной θ ; имеем

$$dN/dt = C r_s^3, \quad (21)$$

где

$$C = -4\pi\eta_s^2 \left[\int_{\theta_s}^{\theta_r} I_1(\theta, S) \frac{d\eta}{d\theta} \frac{d\theta}{\eta^4} + \omega^3 \int_{\theta_r}^{\theta_p} I_2(\theta, S) \frac{d\eta}{d\theta} \frac{d\theta}{\eta^4} \right]. \quad (22)$$

При вычислении коэффициента пропорциональности C производные $d\eta/d\theta$ в каждой зоне определяются по первым уравнениям системы (4) при $i = 1, 2$; соответствующие зависимости $\eta = \eta(\theta)$ находятся интегрированием этих уравнений.

В квазистационарной постановке задачи о горении частицы коэффициент C зависит только от внешних параметров ($\theta_v, n_{\text{кв}}, p$) и не зависит от размера частицы r_s и тем более от времени. Скорость горения частицы k_r (18) также не зависит от размера и времени. Поэтому уравнения (18) и (21) удастся решить аналитически и найти полное число зародышей за время горения t_r частицы начального диаметра d

$$N = C \int_0^{t_r} r_s^3 dt = \frac{C}{k_r} \int_0^{d/2} r_s^3 dr_s^2 = \frac{C}{80k_r} d^5. \quad (23)$$

В расчете необходимо учесть различие условий, в которые попадает образовавшийся зародыш критического размера. Попав в неблагоприятные условия (например, меньшие перенасыщения паров окисла), он может потерять одну или несколько молекул и, таким образом, прекратить свое существование. Наоборот, комплекс размера меньше критического может присоединить несколько молекул и, попав в условия, благоприятные для его существования, будет расти. Из-за различия условий (неравномерности полей температуры и скоростей газа вблизи частицы), в которых пребывают частички окисла, после сгорания частицы образуются конденсированные продукты самых различных размеров. Попытаемся оценить только их среднемассовый размер. Разделив всю массу окисла, которая может образоваться при сгорании исходной частицы, на полное число образовавшихся зародышей, найдем среднюю массу частичек конечных продуктов

$$m = (\rho_M^* \pi d^3 / 6N) (1 + 1/\beta).$$

Предполагая далее, что эти частички имеют сферическую форму, вычислим их среднемассовый размер

$$\delta = (6m / \rho_{ок}^* \pi)^{1/3} = \left[(1 + 1/\beta) \frac{\rho_M^*}{\rho_{ок}^* N} \right]^{1/3} d$$

или с учетом соотношения (23)

$$\delta = \left[\left(1 + \frac{1}{\beta} \right) \frac{\rho_M^*}{\rho_{ок}^*} \frac{80k_T}{C} \right]^{1/3} d^{-2/3}. \quad (24)$$

В работе [18] рассмотрен другой механизм формирования спектра частичек окисла при горении металлической частицы — частички растут в результате гетерогенной химической реакции, протекающей на их поверхности³. Росту частичек предшествует процесс ядрообразования, скорость которого, так же как и скорость реакции, считается пропорциональной концентрациям исходных реагентов и независимой от температуры.

Расчет среднемассового размера частичек окисла δ по формулам (18) — (20), (22), (24) был выполнен при различных значениях внешних параметров. Необходимый для расчета коэффициент конденсации окиси магния α (19) был взят из работы [20]; $\alpha = 0,1$. К сожалению, нам не удалось найти данных о коэффициенте поверхностного натяжения σ для MgO. Авторы работы [21] измерили поверхностное натяжение жидкой окиси алюминия в интервале температур 2300 ÷ 2800 К: $\sigma = 0,65 \div 0,56$ Н/м; по данным [22] значения σ для Mg и Al вблизи температуры их плавления соответственно равны 0,91 и 0,57 Н/м. В наших расчетах $\sigma = 0,3 \div 1,2$ Н/м. Зависимость размера частичек окисла от начального размера металлической частицы представлена в формуле (24) в явном виде: $\delta \sim d^{-2/3}$.

Заметим, что область применения формулы (24) ограничена. Например, ее нельзя использовать для расчета при очень малых и очень больших размерах частицы металла d . С уменьшением d сильно снижается полное число образующихся зародышей ($N \sim d^5$). Оно может оказаться очень малым (и даже меньшим 1), что лишено смысла. По расчету получается, что после сгорания частицы магния начального размера 0,1 мкм в воздухе при нормальном давлении образуется лишь около двух зародышей. С увеличением d число зародышей возрастает, а среднемассовый размер частичек, естественно, падает и может оказаться весьма близким к молекулярному. Это означает, что скорость конденсации окис-

³ Такой же механизм горения металлов был предложен Маркштейном [19].

ла в объеме становится настолько велика, что ею уже нельзя пренебрегать при вычислении полей температур, т. е. положенная в основу настоящего расчета модель горения металлической частицы с гетерогенной конденсацией в таких случаях непригодна.

Расчетные зависимости $\delta = \delta(d)$ для двух крайних значений σ показаны на рис. 3: 1 — $\sigma = 0,3$ Н/м, 2 — 1,2 Н/м. Видно, что среднемассовый размер частичек окисла, образующихся вблизи магниевой частицы практически важных размеров ($1 \div 100$ мкм), имеет порядок нескольких десятков — сотен ангстрем. С ростом температуры среды до 2000°C он фактически не меняется, а затем начинает уменьшаться. С увеличением давления от 1 до 100 атм размер частичек заметно уменьшается ($\sim p^{-0,7}$).

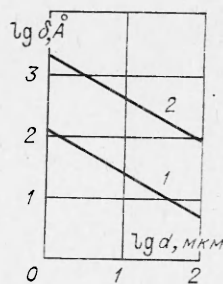


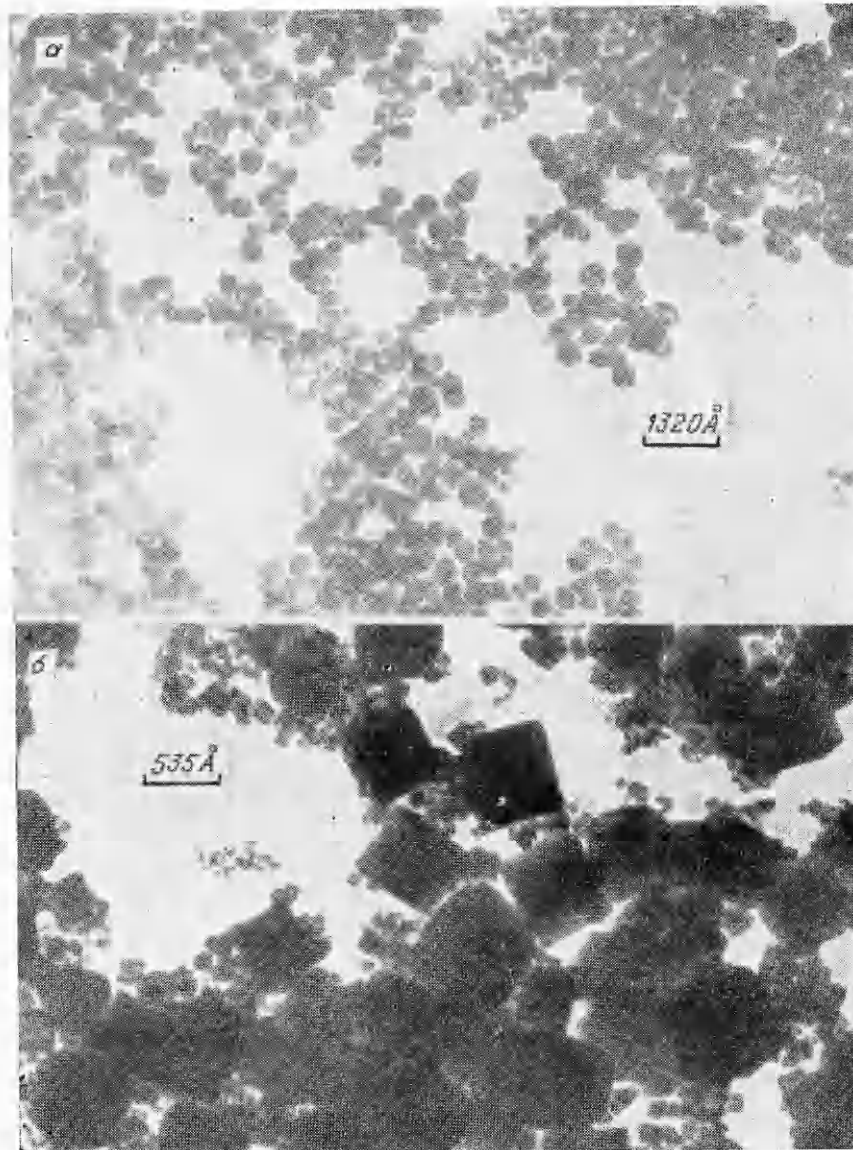
Рис. 3.

В работе [23] исследована кинетика реакции паров магния с кислородом в сферическом диффузионном пламени. В таком пламени условия для образования конденсированных продуктов сгорания, по-видимому, близки к расчетным. В [19] отражены некоторые данные экспериментов [23], касающиеся дисперсности частичек окиси магния. Исследование под электронным микроскопом пробы дыма MgO , отобранного в одном опыте, показало, что отдельные частички имеют диаметр порядка 100 \AA . В результате исследования копоти, собранной со стенок камеры сгорания после нескольких последовательных экспериментов, методом дифракции рентгеновских лучей установлен средний диаметр частиц, равный 40 \AA . Последнее значение Маркштейн считает более достоверным. В настоящей работе были измерены размеры конденсированных продуктов горения одиночных частиц магния в воздухе при атмосферном давлении.

Эксперимент

Опыты проводились с мелкими ($d = 35 \div 56$ мкм) и крупными ($d = 1 \div 1,3$ мм) сферическими частицами. В горячий поток воздуха мелкие частицы Mg вводились с помощью вибрационного питателя [24]. Крупные частицы подвешивались в потоке на державке из вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм. Температура предварительно нагретого газа $\sim 900^\circ\text{C}$ в реакционном канале практически не менялась благодаря теплоизоляции и специально поставленным нихромовым нагревательным элементам. Конденсированные продукты сгорания магния улавливались на специально приготовленные пластины⁴, поставленные под углом к потоку на выходе из реакционного канала. В некоторых опытах крупная частица только зажигалась в горячем потоке, а затем быстро выводилась наружу; горение ее происходило на открытом воздухе при комнатной температуре. В таких случаях отбор продуктов горения проводился над частицей на различных расстояниях от видимой зоны горения: начиная с 6—8 мм и вплоть до касания пластинкой этой зоны. Пластины после отбора продуктов помещались в кювету с водой; углеродная пленка вместе с уловленными частичками отслаивалась от слюды, оставаясь на поверхности воды. Ее брали на медную сеточку и фотографировали с помощью электронного микроскопа. При этом использовался объектив высокого разрешения с полюсным наконечником. Общее увеличение достигало 150 000 раз.

⁴ На свежий скол слюды напылялась углеродная пленка.



На рис. 4 (а) $d \sim 5$ мкм, $T_v \sim 900^\circ\text{C}$, б) $d \sim 1$ мм, $T_v \sim 900^\circ\text{C}$, в) $d \sim 1$ мм, $T_v \sim 20^\circ\text{C}$) приведены фотографии продуктов сгорания мелких частиц. Видно, что, так же как и в опытах [8], среди большого количества очень мелких частичек окисла всегда имеется несколько полых сферических оболочек приблизительно такого же размера как и исходные частицы металла. Размеры мелких частичек окисла оказались равными $200 \div 600 \text{ \AA}$ (рис. 4, а), причем все частички имеют сферическую форму. Напротив, продукты сгорания крупных частиц (рис. 4, б, в) представляют собой кристаллы кубической формы (независимо от температуры в среде: 900 или 20°C). Это объясняется тем, что теплопотери излучением из зоны горения возрастают с ростом размера горящих частиц; температура в зоне горения уменьшается и может стать ниже температуры плавления окисла. В случае горения подвешенной частицы в потоке нагретого воздуха среди кристаллов имеются (см. рис. 4, б): мелкие частички размером около 100 \AA и круп-

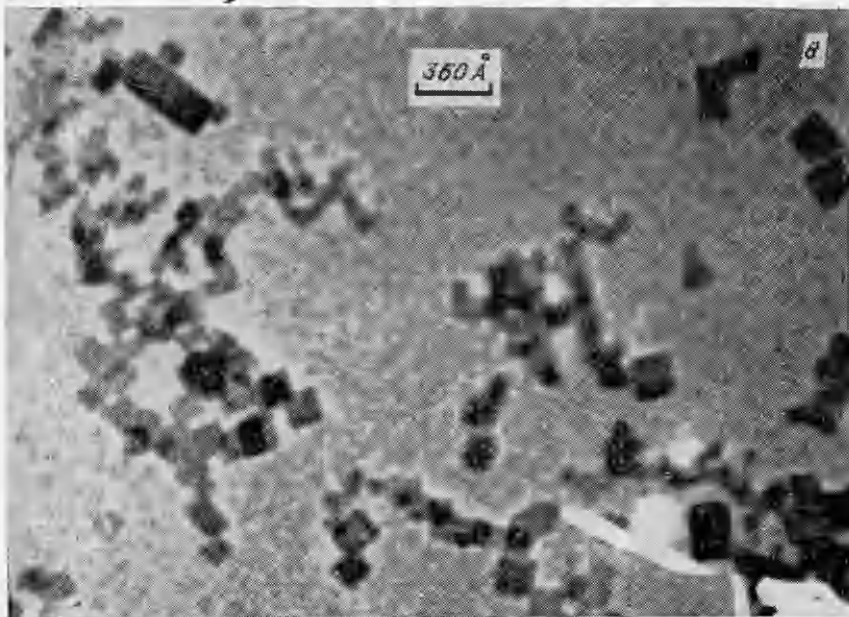


Рис. 4.

ные размером $400 \div 700 \text{ \AA}$; причем последних всегда меньше. Этот опытный факт можно объяснить тем, что некоторые из частичек окисла пребывают вблизи горячей частицы большее время, например в рециркуляционной зоне за частицей⁵, и вырастают, следовательно, до больших размеров. Действительно, кристаллы окисла, получившиеся при горении подвешенной части на открытом воздухе (см. рис. 4, в), оказались приблизительно одного размера: $100 \div 200 \text{ \AA}$, причем независимо от расстояния места отбора продуктов до зоны горения частиц.

Подведем итоги проведенного исследования.

1. В рамках квазистационарной диффузионной модели горения металлической частицы совмещение поверхности горения и поверхности накопления конденсированного окисла некорректно.

2. Предложенная расчетная модель горения частицы позволяет достаточно надежно (в смысле совпадения с экспериментом) вычислить долю окисла, конденсирующегося на поверхности металла и предположительно существующего в виде крупных оболочек.

3. Найденный из оценки среднемассовый размер частичек окисла, образующихся вблизи одиночной частицы Mg в результате гомогенной конденсации, имеет порядок нескольких десятков — сотен ангстрем.

4. Проведенные опыты показали, что конденсированные продукты сгорания одиночных частиц Mg в воздухе при атмосферном давлении также имеют размер в несколько сотен ангстрем.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
16/V 1975

⁵ Среднерасходная скорость газа в канале была около 10 м/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ильинский.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967.
2. В. Brown, F. P. McCarty. 8-th Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962.
3. Кроув, Уиллогби. РТК, 1966, 9; РТК, 1967, 7.
4. Дженкис, Хогланд. Вопросы ракетной техники. Т. 2, М., «Мир», 1970.
5. Л. Е. Стернин. Основы газодинамики двухфазовых течений в соплах. М., «Машиностроение», 1974.
6. Ченг, Коэн. РТК, 1965, 2, 84.
7. М. Н. Чесноков, Л. В. Горева.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 6. Киев, изд. Киевского ун-та, 1972, с. 78.
8. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик и др. ФГВ, 1974, 10, 4; 1974, 10, 5.
9. Т. Бржустовский, И. Глассмен.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 91.
10. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 3.
11. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
12. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 175.
13. C. K. Law. Combustion Science and Technology, 1973, 7, 197.
14. М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, Л. С. Рыбина. ФГВ, 1974, 10, 3.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I и II. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2.
17. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
18. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1974, 4.
19. Г. Маркштейн.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 192.
20. Р. Ф. Стрикленд-Констэбл. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971, с. 142.
21. В. П. Елютин, Б. С. Митин, Ю. А. Нагибин.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 7. Киев, изд. Киевского ун-та, 1972, с. 104.
22. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, 1965.
23. G. N. Markstein. 9-th Symposium (International) on Combustion, Academic Press, N. Y., 1963, 137.
24. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.

О ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ВОДОРОД — ВОЗДУХ

*В. С. Башурова, В. А. Бунев, В. И. Бабушок,
В. С. Бабкин*

Часто употребляемое в химической кинетике понятие — реакционная способность атомов, радикалов, молекул — относительно, поскольку само вещество не может обладать какой-либо определенной реакционной способностью. Это понятие может быть применено только для вполне конкретной реагирующей системы и конкретных условий, таких как температура, давление, глубина реакции и т. д. В простых случаях реакций атомов и радикалов с одноклассными молекулами за меру активности радикала R можно принять тепловой эффект его реакции с какой-либо молекулой $R'X$. R' — в данном случае стандартный радикал, по отношению к которому определяется активность или реакционная способность радикала R [1]. В сложных химических реакциях с участием нескольких промежуточных продуктов феноменологической мерой реакционной способности частицы может быть время ее жизни — интервал времени между появлением и вступлением частицы в реакцию. В литературе имеется ряд примеров успешного использования в той или иной форме представлений о времени жизни частицы при анализе кинетических закономерностей химических реакций [1—3]. Экспериментальное определение времени жизни затруднено, и в настоящее