

О ВОЗМОЖНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В СОПЛАХ

М. Ю. Рейзер, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

(Москва)

Применение топлив с металлическими добавками получило в настоящее время широкое распространение. Продукты сгорания таких топлив содержат окислы металлов в конденсированной фазе. Температура плавления получающихся окислов довольно велика (для $\text{Al}_2\text{O}_3 T_{\text{пл}} = 2300^\circ \text{K}$), в то время как на срезе сопла температура может быть на несколько сотен градусов ниже; естественно возникает вопрос, находится ли конденсированная фаза в жидком или твердом состоянии. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные не могут дать на этот вопрос определенного ответа.

В работе [1] проводился расчет скорости потока при условии нулевой и полной кристаллизации. Было показано, что для топлив с добавками алюминия полная кристаллизация продуктов сгорания повышает скорость потока на величину до 1% по сравнению со случаем нулевой кристаллизации. Не исключено, что при применении добавок других металлов эта цифра может быть еще выше. Поэтому крайне важно уметь рассчитывать глубину кристаллизации и оценивать факторы, влияющие на ее величину. В настоящей работе предложена модель, рассматривающая процесс кристаллизации в конденсированных продуктах сгорания, и оценивается вероятность этого превращения.

Критический размер зародыши

Рассмотрим процесс фазообразования в отдельной жидкой капле. Будем считать, что имеются сферические жидкие капли одинакового радиуса R . Можно учесть отклонение от монодисперсности, введя функцию распределения капель по размерам, что несколько усложнит расчет, однако качественные выводы останутся без изменения. В настоящей работе не рассматривается явном виде процесс теплоотвода от жидкой капли, но ясно, что периферийные области капли будут иметь более низкую температуру, чем сердцевина. Поэтому предполагаем, что зародыши новой фазы будут образовываться на поверхности капли. Образование новой фазы на примесях в объеме капли в рассматриваемом случае крайне неэффективно, поэтому им пренебрегаем. Если считать, что изменение удельного объема при переходе в твердую фазу мало, то разумно предположить, что форма зародыши представляет собой часть шара с центром, расположенным на поверхности жидкой капли (рис. 1).

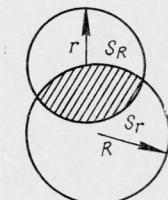


Рис. 1. Форма зародыши в жидкой капле.

Поверхность твердого зародыши образована двумя пересекающимися сферическими поверхностями S_r и S_R , где через S_r обозначим площадь межфазовой границы, а через S_R — площадь свободной поверхности зародыши. Объем зародыши V_r , определится как сумма объемов двух шаровых сегментов.

Не приводя довольно элементарных вычислений, выпишем значения введенных величин

$$S_R = \pi r^2; \quad S_r = 2\pi r^2 - \frac{\pi r^3}{R}; \quad V_r = \frac{\pi}{12} \frac{r^3}{R} (8R - 3r). \quad (1)$$

Чтобы определить критический размер зародыша, необходимо найти изменение термодинамического потенциала капли в результате образования зародыша новой фазы с учетом изменения поверхностной энергии системы.

Пусть Φ_0 — термодинамический потенциал капли до образования зародыша радиуса r , а Φ — после образования.

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \mu_1(N_1+N_2) + 4\pi R^2 \sigma_1, \\ \Phi &= \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + (4\pi R^2 - S_R) \sigma_1 + S_{R\sigma_2} + S_{\sigma_3},\end{aligned}\quad (2)$$

где N_1, N_2 — число молекул в жидкой и твердой фазах; μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответствующих фаз; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ — поверхностные напряжения, относящиеся к поверхностям раздела: жидкость — газ, твердое тело — жидкость, твердое тело — газ соответственно.

В дальнейшем будет удобно представить N_2 в виде $N_2 = V_r/V_0$, где V_r определяется формулой (1), а V_0 — молекулярный объем.

Изменение термодинамического потенциала $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0$ представим с помощью формул (2) в виде полинома по степеням r

$$\Delta\Phi = a \frac{\pi}{4R} r^4 - \left(\frac{2\pi}{3} a + \frac{\pi\sigma_2}{R} \right) r^3 - \pi (\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3) r^2. \quad (3)$$

Введем обозначение $a = (\mu_1 - \mu_2)/V_0$; $a > 0$, так как $\mu_1 > \mu_2$. Рассмотрим качественно график зависимости $\Delta\Phi$ от r . При малых r существенную роль играет член с наименьшей степенью r , т. е. $-\pi(\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3)r^2$. Причем в зависимости от знака выражения $\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3$ могут осуществляться два случая.

1) $\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3 < 0$. Качественный вид зависимости $\Delta\Phi(r)$ показан на рис. 2, а.

Как известно (см., например, [2]), росту ядер соответствуют лишь участки графика, где $\partial\Delta\Phi/\partial r < 0$. В нашем случае этому условию соответствует участок $r_1^* < r < r_2^*$. Критические радиусы находятся из уравнения $(\partial\Delta\Phi/\partial r)_{r^*} = 0$:

$$\begin{aligned}r_1^* &= R + \frac{3}{2a} \sigma_2 - \left[\left(R + \frac{3}{2a} \sigma_2 \right)^2 - \frac{2R}{a} |\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3| \right]^{1/2}; \\ r_2^* &= R + \frac{3}{2a} \sigma_2 + \left[\left(R + \frac{3}{2a} \sigma_2 \right)^2 - \frac{2R}{a} |\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3| \right]^{1/2}.\end{aligned}\quad (4)$$

Заметим, что значение второго критического радиуса может не достигаться ввиду условия $r_2^* < 2R$.

2) $\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3 > 0$. Этот случай маловероятен. Из рис. 2, б видно, что первого критического радиуса не существует и ядра начинают расти при любых начальных размерах зародыша. Соответствующая формула для второго критического радиуса дает значение, превышающее $2R$, и, следовательно, не должно быть принято во внимание.

До сих пор считалось, что после образования в капле критического зародыша твердой фазы он будет расти внутрь капли и при этом геометрия системы остается неизменной. Однако, как только появилась новая фаза, возникает граница раздела трех фаз, на которой должно выполняться условие механического равновесия, приводящее к известному выражению для краевого угла. Легко видеть, что в выбранной модели поверхностные напряжения σ_1 и σ_3 направлены по касательной в точке соприкосновения трех фаз, а σ_2 действует в направ-

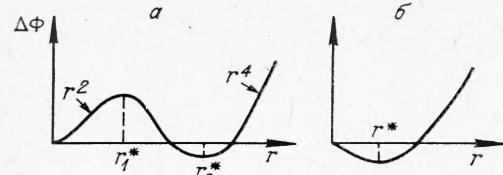


Рис. 2. Зависимость изменения термодинамического потенциала от радиуса зародыша.

сяльном направлении.

лении, составляющим некоторый угол с направлением касательной, поэтому механическое равновесие отсутствует.

Для установления механического равновесия необходимо, чтобы на линии раздела трех фаз поверхность жидкой капли теряла свою сферическую форму и образовывала с поверхностью твердого зародыша такой угол, чтобы сумма всех сил поверхностного натяжения равнялась нулю. Ввиду того, что, как будет показано в дальнейшем, скорость движения межфазовой границы очень высока, можно считать, что искажения поверхности жидкой капли будут локализованы лишь вблизи границы раздела трех фаз и геометрия системы остается практически неизменной в процессе роста зародыша.

Рост центра новой фазы

При расчете скорости роста центра новой фазы будем пользоваться теорией абсолютных скоростей реакций [3]. К задаче о росте сферического зародыша этот метод был применен в работах [4, 5]. Движение плоской границы раздела фаз описано в [6]. В этом разделе будет удобно обозначить число молекул в твердом зародыше N_2 через n . Скорость роста зародыша определится как разность потоков через барьер (рис. 3):

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= I_2 - I_1; \\ I_2 &= \bar{n} v \exp(-u_1/kT); \quad I_1 = \bar{n} v \exp(-u_2/kT); \\ u_1 - u_2 &= \Delta\Phi_n - \Delta\Phi_{n+1}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta\Phi_n$ — изменение термодинамического потенциала капли при образовании зародыша, содержащего n молекул; \bar{n} — поверхностное число молекул на границе раздела фаз (из формулы (1) получится $\bar{n} = S_r/S_0 = \frac{\pi r^2}{S_0 R} (2R - r)$, S_0 — поверхность одной молекулы); $u_1 = u_2 = L$, где L — скрытая теплота плавления; v — характерная частота колебаний молекулы; u_2 — порядка энергии активации диффузии в жидкости. При больших n можно перейти от конечных разностей к производным

$$\Delta\Phi_n - \Delta\Phi_{n+1} = u_1 - u_2 = -\frac{d\Delta\Phi_n}{dn},$$

тогда

$$\begin{aligned} I_1 - I_2 &= \bar{n} v [\exp(-u_2/kT)] \left[1 - \exp\left(\frac{1}{kT} \frac{d\Phi_n}{dn}\right) \right] = \\ &= \bar{n} v [\exp(-u_2/kT)] \left(-\frac{1}{kT} \frac{d\Phi_n}{dn} \right). \end{aligned}$$

Перейдем от переменной n к r

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^2}{V_0 R} (2R - r) \frac{dr}{dt}; \quad \frac{d\Delta\Phi_n}{dn} = \frac{V_0 R}{\pi r^2 (2R - r)} \frac{d\Delta\Phi_r}{dr}.$$

После элементарных преобразований получим

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_0^2}{S_0} \frac{R}{\pi r^2 (2R - r)} \frac{v \exp(-u_2/kT)}{kT} \left[-\frac{d\Delta\Phi_r}{dr} \right]. \quad (6)$$

$dr/dt > 0$, следовательно, $d\Delta\Phi_r/dr < 0$, что возможно лишь при условии $r > r^*$, где r^* — первый критический радиус (рассматривается лишь первый случай: $\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3 < 0$). Воспользовавшись формулой (3), получим окончательно

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{V_0^2}{S_0} \frac{1}{r(2R - r)} \frac{v \exp(-u_2/kT)}{kT} [-ar^2 + (2aR - 3\sigma_2)r + \\ &\quad + 2(\sigma_1 - 2\sigma_2 - \sigma_3)]. \end{aligned} \quad (7)$$

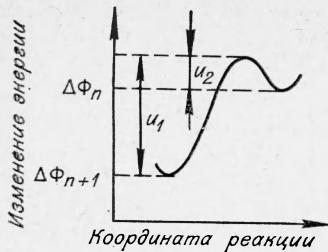


Рис. 3. Энергетический барьер в процессе роста зародыша.

$= r^* + \varepsilon$, где ε соответствует увеличению радиуса r^* при присоединении одной молекулы.

После решения уравнения (7) будем иметь функцию $r(t)$, а следовательно, и $n(t)$, выражающую зависимость массы растущего зародыша от времени. Время отсчитывается с момента образования критического зародыша.

Для того чтобы определить общее количество новой фазы в данном сечении сопла, необходимо знать число критических зародышей не только в данном сечении, но и во всей предыдущей области. Это естественно, так как вклад будут давать и те зародыши, которые не проросли полностью в предыдущей области и продолжают расти во время пролета в данном сечении. Поскольку предполагался гетерофазный механизм зарождения, то для определения числа критических зародышей надо знать вероятность поверхностного зарождения, однако достаточно корректное ее определение затруднительно. С другой стороны, если предположить, что в каждом сечении успевает установиться стационарная концентрация зародышей и число молекул новой фазы мало, то можно воспользоваться следующей формулой, полученной Френкелем [2], для числа критических зародышей в единице объема

$$\rho(r^*) = \rho \exp(-\Delta\Phi_{r^*}/kT), \quad (8)$$

где ρ — общее число молекул жидкой и твердой фаз в единице объема.

В нашей задаче все величины, входящие в это выражение, зависят от положения данного сечения в сопле, т. е. от координаты x , отсчитываемой по оси сопла от сечения, температура в котором равна температуре плавления конденсированного продукта сгорания.

Величина $\Delta\Phi_{r^*}$ также зависит от x , так как входящие в формулу для Φ_{r^*} поверхностные напряжения $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ зависят от температуры, меняющейся вдоль сопла. Если окажется, что по мере увеличения x число кристаллизовавшихся капель достаточно велико, то необходимо вместо ρ записать число молекул в жидкой фазе в единице объема ρ_1 ($\rho_1 = \rho - \rho_2$, где ρ_2 — плотность твердой фазы).

Уравнение теплового баланса

При кристаллизации продуктов сгорания выделяется тепло, которое необходимо принять во внимание при расчете температурного распределения по соплу.

Пусть $\rho_1(x)$ и $\rho_2(x)$ — плотности жидкой и твердой фаз в сечении x , а c_1 и c_2 — соответствующие теплоемкости.

Уравнение теплового баланса имеет вид

$$c_1 \frac{d}{dx} (\rho_1 T) + c_2 \frac{d}{dx} (\rho_2 T) + L \frac{d\rho_2}{dx} = 0, \quad (9)$$

где L — скрытая теплота кристаллизации. Полная плотность в каждом

сечении $\rho(x) = \rho_1(x) + \rho_2(x)$ считается известной, тогда уравнение (9) можно переписать так:

$$[L + T(x)(c_2 - c_1)] \frac{d\rho_2}{dx} + T(x) c_1 \frac{d\rho}{dx} + \frac{dT}{dx} (c_2 - c_1) \rho_2 + \frac{dT}{dx} c_1 \rho = 0. \quad (10)$$

Величины $\rho(x)$ и $d\rho/dx$ задаются геометрией сопла, $T(x)$, dT/dx находятся из уравнения (10), $\rho_2(x)$ находится из кинетической задачи. Странно говоря, уравнения (3), (4), (7), (10) необходимо решать совместно, в результате чего получим зависимости $T(x)$, $\rho_2(x)$ и найдем глубину превращения на срезе сопла. Такая задача является очень трудной. Можно предложить другой метод: считать, что фазового превращения не происходит, а функции $T(x)$, $\rho(x)$ известны. Подставив их в соответствующие выражения, можно будет вычислить $\rho_2(x)$ по всему соплу. Затем, вычислив тепловые поправки, согласовать задачу. К сожалению, отсутствие данных о температурной зависимости поверхностных напряжений не позволяет решить даже такую задачу. Заметим, что требуется знать температурную зависимость σ_1 , σ_2 , σ_3 в метастабильной области, что представляет собой сложную экспериментальную проблему. Кроме того, данные о поверхностных напряжениях должны быть предельно точными, поскольку, как отмечалось в [7], отклонение от истинных значений поверхностного напряжения на несколько процентов может изменить окончательный результат на несколько порядков. Поэтому ограничимся оценочным расчетом, который позволит понять явление в целом.

Упрощенная задача

Число факторов, влияющих на глубину кристаллизации, очень велико, поэтому расчеты следует вести отдельно для каждого данного сопла и продукта сгорания, однако нам казалось разумным рассмотреть один конкретный пример. Рассмотрим ту часть сопла, где падение температуры начинается с температуры плавления ($T_0 = 2300^\circ$ для Al_2O_3). Будем считать, что размер капли $2R = 10 \mu\text{m}$, а длина рассматриваемой части сопла 20 см. Зависимость температуры и давления представим линейными функциями, причем температура падает от 2300 до 2100°C , а давление — от 5 до 1 атм.

Характерное время пролета по соплу порядка 10^{-3} с. Это позволяет ограничиться стационарной теорией конденсации. Бакли [7] показал, что период запаздывания при кристаллизации чистых органических жидкостей $\sim 10^{-5} \div 10^{-7}$ с. Для наших целей эту оценку можно уточнить, однако ясно, что учет неравновесной кристаллизации лишь уменьшил глубину превращения.

Еще одно приближение состоит в том, что поверхность движения межфазовой границы будет считаться плоской.

Воспользуемся формулой Джексона [6], которая по существу совпадает с формулой (7), если не учитывать поверхностных факторов

$$\bar{R}(x) = av \frac{\Delta T}{T_0 T_x} [\exp(-u_b/kT)] \exp(-L/kT_0), \quad (11)$$

где $\bar{R}(x)$ — линейная скорость движения фазовой границы; ΔT — переохлаждение; T_0 — температура плавления; a — межатомное расстояние; v — характерная частота колебаний молекул, следя [4], положим $v=v_b/4$; v_b — дебаевская частота.

Интересно отметить, что формула (11) дает очень большие скорости движения межфазовой границы. Джексон приводит данные для металлов: $\bar{R} \sim 100 \text{ м/с}$ при $\Delta T \sim 1^\circ$. В наших условиях \bar{R} растет линейно с изменением переохлаждения, и не исключена возможность, что скорость движения межфазовой границы превысит физически допустимое значение. Как известно, наибольшая скорость передачи механического

возмущения в среде есть скорость звука, поэтому на начальных стадиях процесса можно пользоваться формулой (12), а когда переохлаждение станет столь большим, что \bar{R} превысит значение скорости звука, следует положить $\bar{R} = V_c$, где V_c — скорость распространения звука в расплаве.

Для числа растущих зародышей используем формулу (8). Величина $\Delta\Phi_{r*}$ получится при подстановке (4) в общее выражение (3).

Как уже говорилось, из-за отсутствия достоверных значений величин поверхностного натяжения в формулу (8) будут подставляться значения σ_1 , σ_2 , σ_3 , изменяющиеся в некоторых разумных пределах. Известно, что вблизи температуры плавления поверхностное натяжение на границе жидкость — газ $\sigma_1 \sim 700$ эрг/см² [1], поверхностное натяжение на границе жидкость — кристалл обычно значительно меньше $\sigma_2 \sim 10^{-1}\sigma_1$, а поверхностное натяжение на свободной поверхности кристалла σ_3 обычно в полтора-два раза больше, чем σ_1 . При выборе численных значений необходимо следить также за тем, чтобы радикал в формуле (4) оставался действительным. Нарушение этого условия означает, что при данных значениях поверхностных натяжений и при данном выбранном переохлаждении модель несправедлива и необходимо использовать другую геометрию межфазовой границы.

Существенным моментом расчетов является необходимость учета того факта, что зародыш прекращает свой рост, когда $\bar{R}t = 2R$, где t — время прорастания одной капли. Для этой цели представим процесс кристаллизации в потоке как ступенчатый. Будем считать, что при $x=0$ $\rho^*(0) = \rho_0 \exp[-\Phi^*/kT(0)]$; тогда за время прорастания одного зародыша $t_1 = 2R/\bar{R}(0)$ все они перейдут в твердую фазу. Затем при $x=x_1=v(0)t$, где $v(0)$ — скорость потока в сопле в сечении $x=0$, снова берем $\rho^*(x_1) = [\rho - \rho_2(0)] \exp[-\Phi^*/kT(x_1)]$, где $\rho_2(0)$ — плотность молекул твердой фазы, образовавшейся за время t_1 . За время $t_2 = 2R/\bar{R}(x_1)$ образуется $\rho_2(x_1)$ твердой фазы и т. д. Полное количество кристаллизовавшегося вещества на срезе сопла найдем по формуле $\sum_i \rho_2(x_i)$.

Для расчетов использовались топлива с добавками Al 7 и 15%. Термодинамические данные для Al₂O₃ брались из [8]. В результате оказалось, что глубина превращения на срезе сопла порядка 10%.

Отметим, что существуют и другие явления, не рассмотренные здесь, ограничивающие процесс кристаллизации в соплах.

Мы интересовались лишь кинетической задачей, считая, что теплообмен между жидкими каплями и газом происходит очень быстро. Однако это не так ввиду малого времени пребывания капель в сопле. Механизм теплоотвода заключается в передаче энергии газу при столкновении молекул газа с поверхностью капли. Простейшую оценку можно получить, если подсчитать общее число столкновений, которое испытывает капля за время пролета. В результате оказывается, что фактически температура жидких капель выше, чем температура окружающего газа, и, следовательно, условия кристаллизации становятся еще менее благоприятными. Существует и другая сторона вопроса: если даже капля и кристаллизовалась, она может не успеть отдать излишек энергии окружающему газу.

Поступила в редакцию
2/XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические и тепловые свойства продуктов сгорания. Т. 1. М., ВИНИТИ, 1971.
2. Я. Н. Френкель. Кинетическая теория жидкости. Собр. избр. тр., т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
3. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.

4. Б. Я. Любов. Кинетическая теория фазовых превращений. М., «Металлургия», 1969.
 5. Р. Ф. Стриклэнд-Констэбл. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971.
 6. K. A. Jackson. Progress in solid state chemistry. Vol. 4, Pergamon Press, 1967.
 7. E. R. Buckle. Proc. Roy. Soc., 1961, A261, 189.
 8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 662.612.3

ВЫГОРАНИЕ ГРАФИТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВДУВЕ ЧЕРЕЗ НЕЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Э. П. Волчков, П. В. Никитин

(Новосибирск)

Защита обтекаемых поверхностей от воздействия химически агрессивных газовых потоков представляет большой практический интерес для современной техники. С этой целью может использоваться вдув в пограничный слой инертного газа, который затрудняет диффузию окислителя из основного потока к стенке, что приводит к снижению интенсивности химической эрозии. В работе [1] исследовалась эффективность тангенциального вдува.

В настоящей работе излагается метод расчета и результаты экспериментального исследования турбулентного пограничного слоя на выгорающей пористой поверхности при постоянном вдуве по длине инертного газа. Аналогичные процессы имеют место, когда материал обтекаемой поверхности разлагается от термического воздействия газового потока. Образующиеся при этом газообразные компоненты вдуваются в пограничный слой, а твердый коксовый остаток уносится за счет химической эрозии. Обычно в таких задачах наибольший практический интерес представляет определение скорости разрушения поверхности, коэффициентов теплообмена и трения, концентрации компонент газовой смеси вблизи стенки.

Анализ тепломассообмена на реагирующей проницаемой поверхности. Рассмотрим турбулентный пограничный слой, развивающийся на пористой реагирующей поверхности при вдуве через нее инертного газа.

Интегральное соотношение диффузии i -го химического элемента для эффективной бинарной смеси имеет вид [1]

$$\frac{d\text{Re}_i^{**}}{dX} + \frac{\text{Re}_i^{**}}{\Delta K_i} \frac{d\Delta K_i}{dX} - \frac{j_w}{\rho_0 w_0} \text{Re}_L = \text{St} \text{Re}_L. \quad (1)$$

Здесь

$$\text{St} = - \frac{\rho D (\partial K_i / \partial y)_w}{\rho_0 w_0 \Delta K_i} \quad (2)$$

— диффузионное число Стантона; $j_w = j_g + j_c$ — суммарный поперечный поток подводимого через стенку газа и продуктов химической реакции; Re_i^{**} и Re_L — числа Рейнольдса, записанные соответственно по толщине потери массы δ_i^{**} и характерному линейному размеру L ; $X = x/L$; $\Delta K_i = K(i)_w - K(i)_0$, где $K(i)$ — обобщенная концентрация i -го химического элемента, определяемая содержанием этого элемента в свободном состоянии и его долей в химическом соединении.

Используя уравнение диффузии i -го элемента на стенке

$$j(i)_w = j_w K(i)_w - \rho D (\partial K_i / \partial y)_w,$$