

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОДИНОЧНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ЧАСТИЦЫ (ОБЗОР)

М. В. Бекстед, У. Лианг, К. В. Паддуппаккам

Университет им. Бригама Янга, 84602 Прово, Юта, США, mwb@caedm.byu.edu

Представлена двумерная нестационарная численная модель горения алюминиевой частицы, учитывающая процессы диффузии, испарения и кинетики химических реакций. Модель основана на решении уравнений сохранения с учетом образования и расходования компонентов. Кинетический механизм включает 15 реакций. Две основные особенности процесса горения частицы алюминия, отличающие его от процесса горения углеводородной капли: образование конденсированного оксида алюминия и последующее частичное осаждение его на частице — рассматриваются в соответствующих субмоделях. В модели учитываются искажения полей концентраций и температур вокруг частицы, обусловленные наличием оксидного колпачка. Проведено сравнение результатов расчетов по модели, в том числе двумерных профилей температуры и концентрации компонентов, с экспериментальными данными. Для рассматриваемых окислителей ( $O_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ ) и условий процесс горения приближенно соответствует диффузионно контролируемому. Показано, что толщина и местоположение зоны пламени меняются в зависимости от природы окислителя. По модельным расчетам величина показателя степени при диаметре в выражении для времени горения не постоянна и меняется от  $\approx 1.2$  для малых диаметров частиц до  $\approx 1.9$  для больших диаметров. Скорость частицы колеблется вследствие осаждения оксида алюминия на поверхности частицы. Для некоторых окислителей проанализировано влияние давления.

Ключевые слова: частица алюминия, горение, двумерная нестационарная численная модель, кинетический механизм, влияние природы газообразного окислителя, конденсированный оксид, диссоциация оксида, оксидный колпачок, время горения, поля концентраций и температур.

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет алюминий добавляли в топлива в качестве дополнительного источника энергии. Это стимулировало интенсивные исследования механизма горения алюминия уже в 1960-е и 1970-е годы, сразу после осознания эффективности использования алюминия в топливных рецептурах. В ранних исследованиях Глассмен [1, 2] формально считал, что горение металла аналогично горению капле углеводородного горючего, для которых справедлив закон  $D^2$ , однако воспламенение и горение должны зависеть от температур плавления и кипения металла и оксида. Глассмен полагал, что воспламенение частицы происходит после плавления оксидной пленки (т. е. по достижении температуры ее плавления), а последующее стационарное горение устанавливается при достижении температуры кипе-

ния алюминия. Эти базовые принципы стали основой для интерпретации экспериментальных данных о горении частиц алюминия.

Наблюдения горения частиц в воздухе наводит на мысль, что горение происходит в паровой фазе и процесс контролируется диффузией горючего и окислителя. Тем не менее горение алюминия невозможно анализировать с помощью простой модели горения углеводородной капли. Это обусловлено более сложным характером горения алюминия. Во-первых, газообразные продукты горения конденсируются в жидкий оксид алюминия. Конденсация — это основной фактор в процессе горения алюминия, дающий значительный вклад в количество теплоты, выделяемой при горении. Во-вторых, конденсированный оксид алюминия может оседать на поверхности частицы в виде оксидного колпачка, искажающего распределения скорости газификации алюминия, температуры и других параметров вокруг частицы. Наличие оксидного колпачка может приводить к выбросу струй и к дроблению (фрагментации) частицы. В-третьих, диссоциация конденсированных продуктов горения поддержи-

M. W. Becksted, Y. Liang, K. V. Puddupakkam  
Brigham Young University, Provo, Utah 84602, USA.

Работа финансировалась Университетом им. Бригама Янга и Калифорнийским институтом технологий в рамках Междисциплинарной программы (грант № 00014-95-1-1338, менеджер И. Голдвассер).

вает температуру пламени почти постоянной и примерно равной температуре испарения оксида алюминия. Таким образом, модель горения углеводородных капель нельзя распространить на горение алюминия без существенной модификации.

Модели горения алюминия развивались с 1960-х годов. Бржустовский и Глассмен [2] были одними из первых, кто предположил, что алюминий горит в паровой фазе. Они постулировали, что металл будет гореть в паровой фазе, если температура кипения металла ниже температуры кипения его оксида. Модель [2] включала многие предположения, обычные для моделей горения углеводородной капли. Лоу в своей модели [3] впервые допустил влияние конденсации оксида. Аналитическая модель [3] была модифицирована Тёрнсом [4], Бруксом [5] и Бхатией [6] путем смягчения некоторых допущений. Ранние модели [2, 3] были предназначены для определения времени горения и температуры пламени, но не могли ни предсказывать распределения физических параметров, ни описывать процессы конденсации и осаждения оксида. Предполагаемые механизмы горения были сильно упрощены вследствие использования глобальной кинетики. Большинство моделей не учитывали влияние оксидного колпачка, искажающего симметрию пламени [2, 3, 7]; базировались на предположении о квазистационарном состоянии [3, 7, 8]; описывали горение алюминия в воздухе, тогда как в ракетных двигателях окислитель состоит, главным образом, из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Параллельно работы по исследованию горения алюминия проводились в СССР. Результаты ранних экспериментальных исследований обобщены в [9, 10]. Авторы [8, 11, 12] развивали общие модели горения металлов, прежде всего — алюминия. В [13] исследовано влияние образующегося оксида. Модель горения алюминиевых частиц (капель) [12] включает диффузию окислителя к поверхности и гетерогенную реакцию на поверхности. Авторы [12] считали, что алюминий может реагировать с оксидом на поверхности с образованием  $\text{Al}_2\text{O}$ , имеющего более высокое давление паров. Они также учли эффективность  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  как окислителей и пришли к выводу, что время горения в  $\text{CO}_2$  в два раза больше, чем в парах  $\text{H}_2\text{O}$ , а время горения в парах  $\text{H}_2\text{O}$  в полтора раза больше, чем в кислороде. В [8] разработана модель, включающая реакцию алюминия

с водой. Модель [8] предсказывает постоянство времени горения при давлении выше  $\approx 24$  атм и изменение времени горения при меньшем давлении, что согласуется с экспериментальными данными. Изменение времени горения при низких давлениях обусловлено подавлением процесса диффузии оксидным облаком.

Данная работа обобщает серию публикаций [14–17], посвященных численному моделированию горения алюминиевых частиц как в лабораторных условиях, так и в условиях ракетных двигателей, т. е. при высоких давлениях в средах, содержащих  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ (ОБОСНОВАНИЕ)

Адиабатическая температура пламени при горении алюминия обычно превышает температуру кипения алюминия. Например, в случае горения в кислороде при давлении 1 атм температура кипения алюминия 2791 К, а температура пламени 4000 К [1]. Поток тепла из пламени приводит к испарению алюминия с поверхности частицы, на некотором расстоянии от поверхности частицы протекает газофазная гомогенная реакция пара с окислителем. Имеются, однако, исключения. Например, считается что в  $\text{CO}$  алюминий может гореть гетерогенно [18]. Алюминиевые субоксиды — это основные исходные продукты в зоне пламени. Субоксиды конденсируются с образованием жидкого оксида алюминия. Выделившаяся в зоне пламени теплота, если ее достаточно, расходуется на диссоциацию основного продукта горения — жидкого оксида алюминия. Вследствие диссоциации максимальная температура поддерживается равной температуре диссоциации оксида, пока весь оксид не диссоциирует. Местоположение зоны пламени и ее ширина зависят от природы окислителя и давления.

При горении твердых топлив в условиях ракетного двигателя внедренные в топливо алюминиевые частицы находятся на поверхности топлива в расплавленном состоянии вследствие нагрева, обеспечиваемого горением других компонентов топлива. На поверхности твердого топлива происходит агломерация алюминиевых частиц. Агломерированные расплавленные частицы покидают поверхность под действием оттекающих от поверхности газов и затем горят, двигаясь по тракту ракетного двигателя.



Рис. 1. Концептуальная схема процесса горения алюминиевой частицы

При горении алюминия некоторая часть образующегося оксида диффундирует обратно и осаждается на поверхности частицы, формируя «оксидный колпачок». Изначально оксидный колпачок образуется из тонкой оксидной пленки, покрывающей твердую алюминиевую частицу. Когда оксидная пленка плавится, силы поверхностного натяжения стягивают оксид в колпачок, отделяя его от жидкого алюминия. Оксидный колпачок обычно расположен на нижней части падающей частицы. Накопление оксида на поверхности частицы и пористость материала колпачка приводят к тому, что к концу горения размер колпачка порядка начального размера частицы. Другая часть оксида удаляется от частицы в виде «оксидного дыма», благодаря чему за движущейся горячей частицей тянется белый дымный шлейф. Частицы оксидного дыма демпфируют акустические колебания в камере ракетного двигателя, поэтому количество образующегося дыма очень важно.

Оксидный колпачок может также способствовать дроблению и выбросу струй, особенно в конце процесса горения частицы. Время горения частицы алюминия пропорционально начальному диаметру в степени  $n$ , где  $n$  варьируется от 1 до 2, в отличие от углеводородной капли, для которой  $n$  в точности равно 2. По-видимому, это связано с формированием оксидного колпачка, покрывающего часть капли, что уменьшает площадь открытой поверхности алюминия и искажает образующееся диффузионное пламя. Влияние оксидного колпачка на время горения может также зависеть от начального размера частицы.

### ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Ниже описана двумерная нестационарная

численная модель, учитывающая процессы испарения и диффузии и кинетику химических реакций. Физическая интерпретация модели представлена на рис. 1. Модель описывает горение одиночной алюминиевой частицы, свободно падающей в окислительной среде после воспламенения. Модель предназначена для описания горения алюминия в ракетных двигателях. В ракетных двигателях алюминиевые частицы чаще всего воспламеняются вблизи поверхности топлива. Поэтому в модели считается, что воспламенение уже произошло, и рассматривается собственно процесс горения.

Для удобства принято, что вектор силы тяжести направлен горизонтально справа налево. Частица, имеющая некоторую начальную скорость, падает с ускорением. Учитывается ускорение за счет силы тяжести и замедление вследствие лобового сопротивления и реактивной силы потока металла, испаряющегося с поверхности частицы. Поскольку считается, что воспламенение уже произошло, начальная температура поверхности частицы принимается равной температуре кипения алюминия при соответствующем давлении. Окислитель, поток массы которого направлен к частице, и алюминий, поток массы которого направлен от частицы, гомогенно реагируют с образованием субоксидов и других продуктов в соответствии с принятым кинетическим механизмом. Алюминиевые субоксиды в результате реакции и последующей гомогенной конденсации образуют жидкий оксид алюминия. Вследствие диффузии и конвекции часть образованного оксида алюминия осаждается на поверхности частицы, образуя оксидный колпачок. Колпачок препятствует испарению алюминия с закрываемой им части поверхности частицы, что приводит к изменениям распределений концентраций компонентов и температуры. Конденсация оксида на поверхности приводит к увеличению массы колпачка и дает дополнительное тепло. Необходимое для испарения алюминия тепло поступает из пламени посредством теплообмена излучением и кондуктивного теплообмена с окружающим газом, а также выделяется при осаждении оксида на колпачок. Радиус частицы меняется со временем вследствие испарения алюминия и образования оксидного колпачка. Уравнения сохранения энергии и уравнения для концентраций компонентов записаны в сферических координатах  $r$  и  $\theta$  и решаются совместно для определения распределений тем-

пературы и концентраций компонентов и, в конечном итоге, времени горения.

В литературе не существует общепринятого метода определения времени горения алюминиевой частицы. Модель оценивает его как время, за которое расходуется 95 % исходного алюминия.

Несмотря на то, что наблюдаемая в экспериментах зона пламени находится на расстоянии нескольких радиусов частицы, расчетная область в данной модели охватывает 60 радиусов частицы, чтобы гарантировать, что входные данные для расчета не искажены процессом горения. Считается, что вследствие конвекции поток окислителя из окружающей среды поступает в область расчета слева, а отток газов в окружающую среду, включая инертные газы и газы — продукты горения, направлен вправо (см. рис. 1). На форму пламени воздействуют как конвекция, так и колпачок оксида.

Модель предусматривает вариацию окислителей, давления, исходных энтальпий и ускорения. Термодинамические свойства и коэффициенты переноса вычисляются по программе CHEMKIN [19] для каждого узла расчетной сетки и каждого шага по времени для разных компонентов. Таким образом, принятое во многих моделях [3, 4, 6, 7] предположение о постоянстве теплофизических параметров не используется. Фрагментация частицы и выбросы струй не рассматриваются ввиду отсутствия понимания и описания этих процессов. Использование численной модели позволило отказаться от ряда упрощений, требуемых для аналитического описания [4–6].

Принятые допущения:

- 1) частица сферическая;
- 2) поток вокруг частицы ламинарный;
- 3) для дымообразного жидкого оксида алюминия используется модель локально-гомогенного потока.

В условиях ракетного двигателя обтекание частицы действительно ламинарное из-за малого размера частицы (обычно диаметр меньше 200 мкм). Первоначально модель применяли для описания процесса горения в воздухе и в среде  $O_2 + Ar$  при атмосферном давлении, поскольку большинство экспериментальных данных получено именно для этих условий. Эти данные использованы для обоснования модели. Однако, как было отмечено выше, типичные окислители в ракетных двигателях —  $CO_2$  и  $H_2O$ . Поэтому исследования го-

рения алюминия проводили для сред  $CO_2 + Ar$  и  $H_2O + Ar$  как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Следует отметить, что в окислительной среде в ракетном двигателе достаточно велико содержание  $CO$ , однако горение алюминия в  $CO$  не рассматривали. Из термодинамических соображений следует, что алюминий в  $CO$  горит гетерогенно. Можно ожидать, что скорость реакции на поверхности будет существенно меньше скорости гомогенных газофазных реакций с участием  $CO_2$  и  $H_2O$ . Численные исследования влияния природы среды были проведены для  $CO_2$  и  $H_2O$  с целью сравнения с экспериментальными профилями температуры и концентрации, полученными при атмосферном давлении в этих средах. Затем было выполнено численное моделирование горения алюминия при высоких давлениях в смесях газов, соответствующих составу окислительной среды в ракетном двигателе.

### Механизм горения алюминия

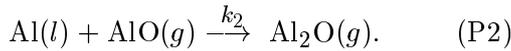
В большинстве предшествующих моделей [2, 3, 5] скорость химических реакций считали бесконечно большой. В то же время остается невыясненным, является ли процесс горения алюминия полностью диффузионно контролируемым, или кинетика тоже имеет значение [7, 17]. Эксперименты показывают, что ширина зоны пламени, которая характеризует скорость реакции, т. е. кинетику процесса, зависит от вида окислителя [20–22]. В случае  $CO$  возможно гетерогенное горение [18], что может привести к кинетически контролируемым процессам, так как реакции на поверхности медленнее газофазных. Предположение о кинетически контролируемой реакции использовано в модели горения [12] для мелких частиц. Главный недостаток предположения о диффузионно контролируемом горении — невозможность точного расчета профилей концентраций и температуры. Подход должен включать полную кинетическую схему процесса горения и учитывать лимитирующие факторы.

В настоящей работе рассмотрены четыре окислительные смеси:  $O_2-Ar$ ,  $O_2-N_2$ ,  $CO_2-Ar$  и  $H_2O-Ar$ . Кинетический механизм включает гетерогенные и газофазные реакции образования субоксидов алюминия. Последующее реагирование субоксидов приводит к конденсации и образованию жидкого оксида алюминия. Процесс конденсации происходит в две стадии — вначале гомогенная газофазная реакция, затем го-

могенная конденсация. Стадия гомогенной газофазной реакции является частью кинетического механизма горения. Стадия конденсации описывается субмоделью, изложенной в следующем параграфе.

К сожалению, литературные данные о кинетике реакций алюминия в рассматриваемом диапазоне температур не совсем точны. Лишь недавно были опубликованы достоверные данные о кинетике реагирования Al с O<sub>2</sub> [18]. Для реакции Al с CO<sub>2</sub> имеются данные [17] для интервала температур 300 ÷ 1900 К, которые приходится экстраполировать на более высокие температуры. Эти данные использовал Кинг в модели [7]. Кинетические данные для реакции Al с H<sub>2</sub>O получены при температурах 298 ÷ 1174 К, и, как и в случае реакции Al с CO<sub>2</sub>, отсутствие других данных вынуждает экстраполировать имеющиеся на температуры 2000 ÷ 4000 К [17]. Исследования возможных путей конденсации при образовании оксида алюминия, когда окислителями являются CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, весьма немногочисленны. Поэтому считается, что конденсация в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O идет так же, как и в случае чистого O<sub>2</sub> [17].

Реакции на поверхности:



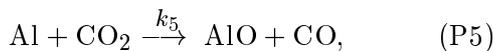
Газовые реакции:



$$k_3 = 9.76 \cdot 10^{13} \exp(-80/T);$$



$$k_4 = 4.63 \cdot 10^{14} \exp(-10\,008/T);$$

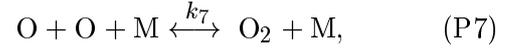


$$k_5 = 2.5 \cdot 10^{-13} T^{0.5} \exp(-1\,030/T) +$$

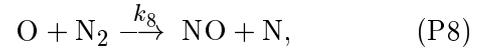
$$+ 1.4 \cdot 10^{-9} T^{0.5} \exp(-14\,000/T);$$



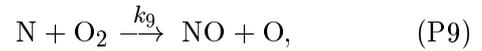
$$k_6 = (1.9 \pm 1.5) \cdot 10^{-12} \times \\ \times \exp(-(442.87 \pm 221.44)/T) + \\ + (1.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-10} \exp(-(2\,868.6 \pm 452.94)/T);$$



$$k_7 = 6.17 \cdot 10^{15} T^{-0.5} \exp(0/T);$$



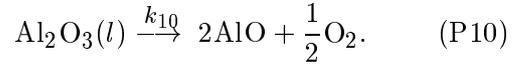
$$k_8 = 1.80 \cdot 10^{12} \exp(-38\,345.14/T);$$



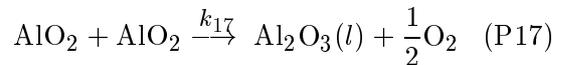
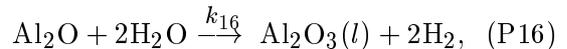
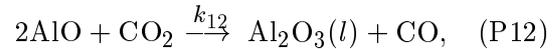
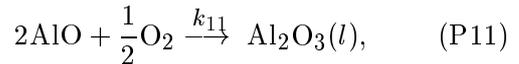
$$k_9 = 6.40 \cdot 10^9 \exp(-3\,125.26/T)$$

(размерность  $k_3 \div k_9$  — см<sup>3</sup>/моль·с).

Реакция диссоциации:



Реакции конденсации:



((l) — жидкая фаза, (g) — газовая).

Скорость испарения расплавленного алюминия (реакция (P1)) задана в виде граничного условия (см. ниже формулу (28)). Скорость

испарения зависит от температуры поверхности, т. е. от температуры кипения металлического алюминия, которая, в свою очередь, зависит от давления. В большинстве предшествующих моделей температуру алюминиевой частицы принимали равной температуре кипения алюминия при атмосферном давлении. В данной модели используется следующее соотношение между температурой кипения и давлением паров алюминиевого пара:

$$T_{boil} = (p/7.6673 \cdot 10^{-43})^{1/12.266} \quad (1)$$

( $p$ , атм;  $T$ , К).

Температура диссоциации также является функцией давления. Она выражена через парциальные давления алюминиевых субоксидов и оксида алюминия с использованием формулы Клапейрона — Клаузиуса. Используется следующее соотношение между температурой диссоциации, являющейся верхним пределом температуры пламени, и давлением паров оксида алюминия:

$$T_{flame} = 1/(0.000250501 - 14.132 \cdot 10^{-6} \cdot \ln(p)) \quad (2)$$

( $p$ , атм;  $T$ , К).

Предполагается, что гетерогенная реакция (P2) контролируется диффузией. Продукт реакции, газообразный  $Al_2O$ , отводится от частицы. Все газофазные реакции, кроме (P5) и (P6), представлены как макрокинетические. Как было сказано выше, недостаточность достоверных кинетических данных ограничивает число рассматриваемых реакций. Выражение для скорости реакции (P10) отсутствует. Взамен используется приведенное ниже соотношение (3), являющееся математическим выражением допущения о том, что реакция диссоциации оксида алюминия задает верхний предел температуры пламени. Скорость диссоциации  $\dot{\omega}_{d,AlO}$  определяется в результате решения уравнения (3) при  $T_{ij} = T_{flame}$ :

$$f_{ij}(T_{ij}, \dot{\omega}_{d,AlO}) - T_{flame} = 0, \quad (3)$$

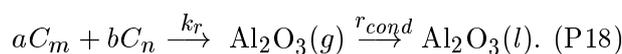
где  $i, j$  — номера тангенциального и радиального узлов в разностной схеме. Форма функции  $f_{ij}$  — сложное соотношение между температурой пламени и скоростью диссоциации  $AlO$ , обеспечивающее неразрывность.

Реакции (P11)–(P17) описывают первую стадию конденсации. Предполагается также, что

$$\begin{aligned} k_{11} = k_{12} = k_{13} = k_{14} = k_{15} = \\ = k_{16} = k_{17} = \dot{\omega}_{cond}. \end{aligned} \quad (4)$$

### Модель конденсации

Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии субоксидов алюминия вблизи поверхности горящей частицы [18, 22]. Также известно, что основной конечный продукт горения — жидкий оксид алюминия. Поэтому алюминиевые субоксиды должны расходоваться на образование жидкого оксида. Какой-либо простой кинетический механизм не может описать образование оксида алюминия из алюминиевых субоксидов. Дело в том, что согласно термодинамическому расчету теплота реакции алюминиевых субоксидов с образованием оксида алюминия достаточно велика, чтобы обеспечить диссоциацию свежесформированного жидкого оксида алюминия. Следовательно, кроме простого кинетического механизма должен существовать механизм образования жидкого оксида алюминия. В данной модели этот механизм описывается двухстадийной конденсацией:



Первая стадия — это химическая реакция, дающая газообразный оксид алюминия (см. (P11)–(P17)). Она может быть описана выражением Аррениуса. Вторая стадия — это процесс конденсации газообразного оксида алюминия в жидкий оксид алюминия. Заметим, что газообразный оксид алюминия экспериментально не наблюдается, а образующийся жидкий оксид алюминия, скорее всего, диссоциирует перед испарением. Тем не менее из вычислений следует, что скорость стадии конденсации гораздо больше скорости кинетической стадии. Таким образом, газообразный оксид алюминия можно считать промежуточным продуктом с очень коротким временем существования. Промежуточный характер газообразного оксида алюминия в совокупности со сложностью процесса горения оправдывает сделанные предположения, так что модель конденсации представляется приемлемой. Количество реакций, описывающих первую стадию, ограничено имеющимися в литературе кинетическими данными.

На второй стадии происходит гомогенная конденсация. Предполагается, что центры конденсации образуются случайно, вследствие взаимодействия компонентов в паровой фазе, и этот процесс не катализируется поверхностями, ионами или молекулами примесей. Гомогенное образование центров конденсации может осуществляться только в пересыщенном паре [23] и может быть описано классической теорией гомогенной нуклеации [23]. Согласно этой теории центр конденсации превратится в каплю, если достигнет размера, превышающего критический радиус. Критический радиус вычисляется из условия максимума функции Гиббса при заданном пересыщении [23].

Скорость первой стадии (реакции) описывается выражением

$$\dot{\omega}_1 = k_r C_m^a C_n^b, \quad (5)$$

скорость второй стадии (конденсации) выражением

$$\dot{\omega}_2 = C_c r_{cond}, \quad (6)$$

где  $r_{cond}$  — скорость образования центров конденсации. Скорость нуклеации вычисляется как скорость налипания молекул, сталкивающихся с центром конденсации критического радиуса. Из теории гомогенного образования центров конденсации [23] имеем

$$r_{cond} = \left( \frac{\alpha_i^* p_\infty}{kT} \right) \left( \frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{m}{\rho} \right) n_1 \times \\ \times \exp \left[ - \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right], \quad (7)$$

где  $\alpha_i^*$  — коэффициент конденсации,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса молекулы,  $\rho$  — плотность жидкости,  $n_1$  — количество центров конденсации критического размера на единицу объема,  $v$  — объем молекулы в жидкой фазе,  $S$  — пересыщение паровой фазы,  $p_\infty$  — давление насыщенного пара конденсированной фазы.

Общая скорость двухстадийного процесса конденсации выражается следующим образом:

$$\dot{\omega}_{cond} = \frac{1}{1/\dot{\omega}_1 + 1/\dot{\omega}_2} = \frac{C_c k_r r_{cond} C_m^a C_n^b}{k_r C_m^a C_n^b + C_c r_{cond}} = \\ = \frac{r_{cond} C_m^a C_n^b}{C_m^a C_n^b / C_c + r_{cond} / k_r}. \quad (8)$$

Далее в модели предполагается, что знаменатель в формуле (8) слабо меняется в процессе конденсации. Тогда выражение (8) принимает вид

$$\dot{\omega}_{cond} = K r_{cond} C_m^a C_n^b, \quad (9)$$

где  $K$  приобретает смысл эмпирической константы.

В соответствии с формулой (7) пересыщение паровой фазы существенно влияет на процесс конденсации. Согласно экспериментальным наблюдениям [23], при гомогенном образовании центров конденсации для начала формирования центров необходимо, чтобы пересыщение достигало критического уровня. Кроме того, скорость конденсации с увеличением пересыщения растет быстрее, чем по линейной зависимости. Для типичного процесса конденсации имеем

$$S = \frac{p}{p_\infty}, \quad (10)$$

где  $p$  — парциальное давление пара в системе.

При горении алюминия  $p = 0$ , поскольку оксид алюминия диссоциирует, прежде чем испариться. Поэтому выражение (10) нельзя использовать в формуле (9). Вместо (10) надо воспользоваться следующей формулой:

$$S = 1 + \frac{\sum_i p_i}{p_{Al}}, \quad (11)$$

где  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента,  $i = \text{AlO}, \text{AlO}_2, \text{Al}_2\text{O}$ .

Парциальное давление в формуле (10) заменено суммой парциальных давлений алюминиевых субоксидов и алюминия, т. е. компонентов диссоциации оксида алюминия. Вследствие диссоциации давление паров оксида алюминия определить невозможно. Поэтому в качестве давления паров в (10) взято парциальное давление алюминия из (2). В процессе конденсации жидкий оксид алюминия образуется из субоксидов, которые, в свою очередь, образуются из алюминия. Поэтому чем больше парциальное давление алюминия, тем меньше концентрация субоксидов и, как следствие, меньше концентрация жидкого оксида алюминия, что предполагает меньшее пересыщение в соответствии с (7). Таким образом на качественном уровне можно обосновать приближение для давления паров оксида алюминия в (10). В большинстве предшествующих моделей предполагали,

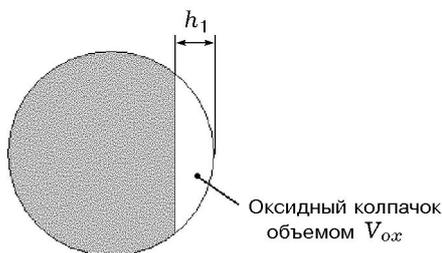


Рис. 2. Схема алюминиевой частицы с оксидным колпачком

что конденсация происходит либо в бесконечно тонкой зоне [2, 12], либо на поверхности частицы [3, 4]. В данной модели нет нужды в этих предположениях, поскольку здесь считается, что конденсация зависит от концентраций компонентов, пересыщения и температуры в рассматриваемой точке пространства.

Предполагается, что оксид оседает на поверхность частицы равномерно и мигрирует по течению потока, где сливается с оксидным колпачком. Из экспериментов известно, что оксид не растворяется в металле, а остается на поверхности [24]. Слияние также наблюдали в экспериментах [24]. Оно объясняется разницей поверхностного натяжения жидкого металла и оксида. Возможность существования полых оксидных колпачков в данной модели не рассматривается. В экспериментах не установлено достоверно, происходят ли реакции между оксидным колпачком и металлом на поверхности частицы. Поэтому эта возможность здесь также не учитывается.

В модели используются простейшие представления о геометрической форме оксидного колпачка (рис. 2). Высоту колпачка  $h_1$  можно найти из выражения

$$h_1^3 - 3Rh_1^2 + \frac{3V_{ox}}{\pi} = 0, \quad (12)$$

где  $V_{ox}$  — объем колпачка, вычисленный по диффузии  $Al_2O_3(l)$  на поверхность частицы,  $R$  — радиус частицы.

Отметим, что радиус и масса частицы непрерывно меняются во времени вследствие испарения алюминия и накопления оксида алюминия, что приводит изменению скорости частицы  $u_\infty$ . В модели считается, что оксидный колпачок препятствует испарению алюминия с закрываемой им части сферы. Это происходит потому, что оксид почти в два раза плотнее ме-

талла и металл не может диффундировать через оксид. Температура поверхности частицы не достигает температуры диссоциации оксида, но превышает температуру плавления оксида. Поэтому оксид в течение всего процесса горения находится в жидкой фазе. В модели не рассматриваются физические процессы, посредством которых диффундирующий оксид присоединяется к поверхности частицы. Фактором, лимитирующим процесс осаждения оксида, является время, необходимое диффундирующему оксиду для достижения поверхности частицы. Иными словами, осаждение оксида — диффузионно контролируемый процесс.

## ОБЩАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Обобщенное уравнение сохранения некоторой величины  $\Phi$ , записанное для объемной плотности  $\phi = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \Phi}{\Delta V}$ , выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V \phi) = \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi) + S_\phi, \quad (13)$$

где  $\Gamma$  — циркуляция,  $S$  — источниковый член для  $\phi$ .

В сферических координатах

$$\nabla \cdot (\rho V \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r^2 u_r \phi) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho u_\theta \sin \theta \phi), \quad (14)$$

$$\nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \Gamma_\phi r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \Gamma_\phi \sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right), \quad (15)$$

где  $u_r$ ,  $u_\theta$  — радиальная и тангенциальная скорости.

Условие неразрывности:

$$\Phi = 1, \quad \Gamma_\Phi = 0 \quad \text{и} \quad S_\Phi = 0. \quad (16)$$

Уравнения количества движения по координате  $r$ :

$$\Phi = u_r, \quad \Gamma_\Phi = \mu,$$

$$S_\Phi = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\rho u_\theta^2}{r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \mu \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\theta}{r} \right) \right] -$$

$$\begin{aligned}
 & -\mu \left( \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{4u_r}{r^2} + \frac{2u_\theta \operatorname{ctg} \theta}{r^2} \right) + \\
 & + \frac{4}{3r} \mu (\nabla \cdot \vec{V}) - \frac{2}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \mu (\nabla \cdot \vec{V})], \quad (17)
 \end{aligned}$$

где  $\mu$  — вязкость.

Уравнения количества движения по координате  $\theta$ :

$$\begin{aligned}
 \Phi &= u_\theta, \quad \Gamma_\Phi = \mu, \\
 S_\Phi &= -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{\rho u_r u_\theta}{r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \mu \sin \theta \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right) + \\
 & + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (2\mu u_r \sin \theta) - \\
 & - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r\mu u_\theta) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\mu \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) - \\
 & - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \frac{2}{3} \mu \sin \theta (\nabla \cdot \vec{V}) \right] + \mu \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\theta}{r} \right) + \\
 & + \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{\mu \operatorname{ctg} \theta}{r} \times \\
 & \times \left[ 2 \left( \frac{u_r}{r} + \frac{u_\theta \operatorname{ctg} \theta}{r} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{V}) \right]. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Условия сохранения компонентов:

$$\begin{aligned}
 \Phi &= Y_i, \quad \Gamma_\Phi = \rho D_i \quad (i \neq \text{Al}_2\text{O}_3(l)), \\
 \Gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3(l)} &= \mu/\sigma_A, \quad S_\Phi = \dot{\omega}_i, \quad (19)
 \end{aligned}$$

где  $Y_i$  — массовая доля  $i$ -го компонента,  $i = \text{Al}, \text{AlO}, \text{Al}_2\text{O}, \text{AlO}_2, \text{O}_2, \text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3(l), Y_{\text{N}_2} = 1 - \sum_{i \neq \text{N}_2} Y_i$ ,  $D_i$  — коэффициент диффузии,  $\sigma_A$  — число Шмидта (здесь  $\sigma_A = 0.5$ ).

Для выполнения условия сохранения массы вычисленные скорости диффузии

$$\vec{V}_i = \left( -\frac{D_i}{Y_i} \right) \nabla Y_i$$

корректируются постоянным вектором скорости, чтобы соблюдалось соотношение

$$\sum Y_i \vec{V}_i = 0. \quad (20)$$

Уравнения энергии:

$$\Phi = T, \quad \nabla \cdot (\Gamma_\Phi \nabla \Phi) = \frac{1}{c_{p,m}} \nabla \cdot (k \nabla T),$$

$$S_\Phi = \frac{1}{c_{p,m}} \left[ \frac{Dp}{Dt} - \sum_i^N h_i \dot{\omega}_i - \sum_i^N \rho Y_i \vec{V}_i \cdot (c_{p,i} \nabla T) \right] +$$

$$+ \sum_i^N (\rho Y_i \vec{V}_i \cdot \vec{f}_i)], \quad (21)$$

где  $c_{p,m}$  — средняя теплоемкость смеси при постоянном давлении,  $c_{p,i}$  — удельная теплоемкость  $i$ -го компонента,  $\vec{f}_i$  — массовая сила, действующая на единицу массы  $i$ -го компонента,  $h$  — энтальпия.

Введем безразмерные переменные:  $u_r^* = \frac{u_r}{u_\infty}$  — радиальная скорость,  $u_\theta^* = \frac{u_\theta}{u_\infty}$  — тангенциальная скорость,  $t^* = \frac{tu_\infty}{R_0}$  — время,  $r^* = \frac{R}{R_0}$  — радиальное расстояние,  $\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\infty}$  — плотность,  $\mu^* = \frac{\mu}{\mu_\infty}$  — вязкость,  $D_i^* = \frac{D_i}{D_\infty}$  — коэффициент диффузии,  $T^* = \frac{T}{T_\infty}$  — температура,  $p^* = \frac{p}{\rho_\infty u_\infty^2}$  — давление.

В безразмерном виде уравнение (13) принимает вид

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial (R\rho^*\phi)}{\partial t^*} + \nabla \cdot (\rho^* V^* \phi) = \\
 & = \frac{1}{R\rho_\infty u_{ref} R_0} \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi) + \frac{RR_0}{u_{ref} \rho_\infty} S_\phi + \\
 & + \frac{\partial (r^* \rho^* \phi)}{\partial r^*} \frac{dR}{dt}. \quad (22)
 \end{aligned}$$

### Граничные условия

1. *Входные условия (условия на бесконечности слева)*. В модели рассматривается частица, падающая из начального положения вниз под действием силы тяжести. В системе отсчета, связанной с неподвижной частицей, на частицу набегают поток окислителя со скоростью  $u_\infty(t)$ . Входные условия — это условия на расстоянии 60 радиусов частицы от центра частицы. Процесс горения не влияет на эти условия. Итак,

$$\begin{aligned}
 u_\theta^* &= \sin \theta, \quad u_r^* = -\cos \theta, \\
 T^* &= 1, \quad u_\infty = u_\infty(t). \quad (23)
 \end{aligned}$$

Массовые доли компонентов газовой среды:

для  $\text{O}_2\text{-N}_2$ :  $Y_{\text{O}_2} = 0.233$ ,  $Y_{\text{N}_2} = 0.767$ ,  $Y_i = 0$  ( $i \neq \text{O}_2, \text{N}_2$ );

для  $O_2$ -Ar:  $Y_{O_2} = 0.233$ ,  $Y_{Ar} = 0.767$ ,  $Y_i = 0$  ( $i \neq O_2, Ar$ );

для  $CO_2$ -Ar:  $Y_{CO_2} = 0.233$ ,  $Y_{Ar} = 0.767$ ,  $Y_i = 0$  ( $i \neq CO_2, Ar$ );

для  $H_2O$ -Ar:  $Y_{H_2O} = 0.233$ ,  $Y_{Ar} = 0.767$ ,  $Y_i = 0$  ( $i \neq H_2O, Ar$ ).

Входная скорость  $u_\infty(t)$  подчиняется уравнению

$$m_p \frac{du_\infty}{dt} = m_p g - C_D \frac{\rho_\infty}{2} u_\infty^2 A - \int_s \rho u_r^2 \vec{n} \cdot \vec{i}_\infty ds, \quad (24)$$

где  $m_p$  — масса частицы,  $A = \pi R^2$  — площадь миделева сечения частицы,  $\vec{n}$  — вектор нормали,  $\vec{i}_\infty$  — вектор компонент, оцененный вдали от поверхности горения. Первое слагаемое в правой части уравнения (24) — гравитационная сила, второе слагаемое — сила сопротивления. Из-за малого размера частицы число Рейнольдса мало, поэтому предполагается, что  $C_D = 24/Re$ . Последнее слагаемое в правой части уравнения — это интегрированный по поверхности частицы вклад испарения в движение частицы.

2. Выходные условия:

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial r} = 0. \quad (25)$$

3. Условия симметрии:

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial \theta} = 0, \quad u_\theta = 0 \quad (\theta = 0, \pi). \quad (26)$$

Симметрия предполагается для простоты.

4. Граничные условия на поверхности частицы. Уравнение сохранения энергии:

$$k_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_s - Q_2 \dot{m}_{AlO} \Big|_s + Q_{dep} + Q_{rad} = \dot{m}_{vap} \Delta h_{vap}, \quad (27)$$

где  $\dot{m}$  — поток массы,  $Q$  — поток тепла,  $\Delta h$  — скрытая теплота фазового перехода; индексы: *dep* — осаждение, *rad* — излучение, *var* — испарение, *s* — поверхность.

Физическая интерпретация уравнения (27) следующая: необходимое для испарения капли и реакции (P2) количество теплоты обеспечивается кондуктивным потоком тепла от газов вблизи поверхности частицы, потоком теплового излучения от пламени и теплотой, доставляемой осаждающимся конденсированным оксидом алюминия. Член  $Q_{rad}$  — разность между

потоком излучения к частице и потоком излучения от частицы. Влияние формы частицы не рассматривается. С площади поверхности, закрытой оксидным колпачком, испарения алюминия не происходит. Температура поверхности частицы ограничена температурой кипения алюминия. Поверхность частицы обеспечивает граничные условия для потока массы испаряющегося в газовую фазу алюминия. Предполагается, что стефановский поток не влияет на перенос тепла к поверхности частицы:

$$\dot{m}_{vap} + \dot{m}_{AlO} \Big|_s \frac{M_{Al_2O}}{M_{AlO}} = \rho_s u_r \Big|_s, \quad (28)$$

$M$  — молярная масса.

В соответствии с формулой (28) массовый поток от частицы есть поток Al и  $Al_2O$ . Заметим, что продукты поверхностных реакций (P1) и (P2) — это Al и  $Al_2O$ , которые покидают поверхность и движутся от частицы, так как находятся в газообразном состоянии. Интересно проанализировать направление массовой скорости при удалении от поверхности частицы. Направление потока массы определяется из уравнений сохранения и граничных условий, и можно заметить, что одним из основных факторов, влияющих на массовую скорость, помимо входной скорости окислителя, является скорость продуктов. Для горения металлов типично, что объемный расход продуктов меньше объемного расхода реагентов. Несмотря на то, что образование оксидного колпачка при горении алюминия происходит в результате диффузии продуктов горения к частице, при горении неподвижной частицы объемная скорость в пространстве от бесконечности (т. е. от внешней границы) до фронта пламени, вероятно, направлена в сторону частицы, а объемная скорость в зоне «фронт пламени — частица» — вероятно, в сторону фронта пламени. Направление объемной скорости может измениться, если частица движется относительно газа, но условия на поверхности остаются теми же и выражение (28) остается в силе.

Уравнения сохранения компонентов:

$$Y_{AlO} \Big|_s = 0. \quad (29)$$

Это соотношение выполняется, потому что предполагается, что реакция (P2) контролируется диффузией, так что на поверхности частицы не должно быть AlO.

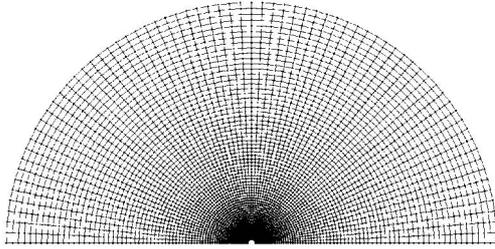


Рис. 3. Область определения в численной модели

$$Y_{Al(g)} = \frac{p_{Al}}{p} \frac{M_{Al}}{M}. \quad (30)$$

Это соотношение — уравнение состояния идеального газа, которое справедливо при таких высоких температурах.

$$\rho D_{Al_2O} \frac{\partial Y_{Al_2O}}{\partial r} \Big|_s + \dot{m}_{AlO} \Big|_s \frac{M_{Al_2O}}{M_{AlO}} = \rho u_r Y_{Al_2O} \Big|_s. \quad (31)$$

Это выражение есть уравнение неразрывности. Общая скорость переноса  $Al_2O$ , диффундирующего от частицы, равна скорости образования  $Al_2O$ . Другими словами,  $Al_2O$  не накапливается на поверхности, а полностью удаляется в виде газа.

$$\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial r} \Big|_s = \rho u_r Y_i \Big|_s, \quad i \neq Al, Al_2O, Al_2O_3. \quad (32)$$

Это выражение означает, что общий поток всех остальных компонентов, кроме  $Al_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $Al$ , у поверхности частицы нулевой. Иначе говоря, накопления этих компонентов у поверхности не происходит, поскольку все они газобразные.

$$T = 34\,860 / [12.537 - \ln(p_{Al})]. \quad (33)$$

Это выражение определяет зависимости парциального давления алюминия вблизи поверхности от температуры частицы [7].

Для решения дифференциальных уравнений в частных производных использован полностью неявный алгоритм SIMPLER [25] со схемой QUICK с неравномерной сеткой, в которой скорости определяются на поверхности контрольного объема, а численные скалярные величины — в центре контрольного объема. В направлении  $\theta$  сетка из состоит из 71 узла

и равномерна. В направлении  $r$  для улучшения точности используется неравномерная сетка из 80 узлов, которая простирается до расстояния 60 радиусов частицы  $R_0$ . Наименьший шаг между точками в направлении  $r$  вблизи поверхности частицы составляет  $0.0001R_0$ . Используемая для расчета в газовой фазе сетка представлена на рис. 3.

Предназначение неравномерной сетки в схеме QUICK — постоянное использование двух предыдущих узлов и одного последующего узла. В частности, для  $i$ -го контрольного объема при  $u_e > 0$  имеем схему узлов

$$\frac{i-1}{0} \quad \frac{i}{x_1} \quad \frac{e}{x_2} \quad \frac{i+1}{x_2}$$

и

$$\phi_e = \phi_i + \left[ -\frac{(x_1 - x_2)^2}{4x_1x_2} \phi_{i-1} + \frac{x_2 - 3x_1}{4x_1} \phi_i + \frac{x_1 + x_2}{4x_2} \phi_{i+1} \right]. \quad (34)$$

При  $u_e < 0$  для  $i$ -го контрольного объема имеем схему узлов

$$\frac{i}{0} \quad \frac{e}{x_1} \quad \frac{i+1}{x_2} \quad \frac{i+2}{x_2}$$

и

$$\phi_e = \phi_{i+1} + \left[ -\frac{x_1(2x_2 - x_1)}{4x_1x_2} \phi_{i+1} + \frac{2x_2 - 3x_1}{4(x_1 - x_2)} \phi_{i+1} + \frac{x_1^2}{4x_2(x_1 - x_2)} \phi_{i+2} \right]. \quad (35)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки обоснованности моделирования нестационарного обтекания сферы рассматривали развитие турбулентного следа во времени. Результаты, показанные на рис. 4, вполне приемлемы: окончательная длина области турбулентного течения находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [26].

С целью проверки модели последующие вычисления проводили при вариации параметров задачи, в том числе состава окислительных сред. Анализ профилей температуры на рис. 5 показывает, что температура пламени различна для сред с объемным содержанием 79 % Ar

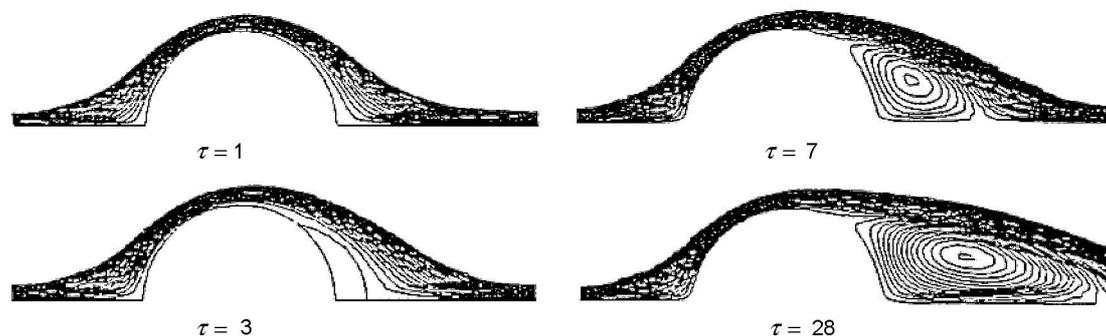


Рис. 4. Профиль и длина турбулентной зоны при  $Re = 177$  (приведены линии тока при различных значениях времени)

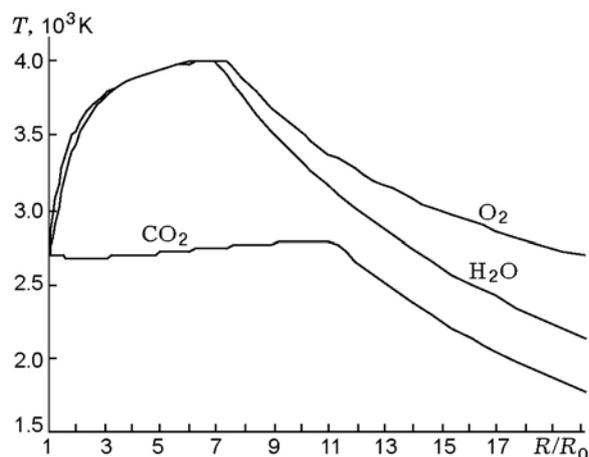


Рис. 5. Профили температуры в средах 21 %  $O_2 + 79\%$  Ar, 21 %  $CO_2 + 79\%$  Ar и 21 %  $H_2O + 79\%$  Ar при температуре среды  $T_{amb} = 300$  K,  $p = 1$  атм

и 21 %  $O_2$ , или  $H_2O$ , или  $CO_2$ , что объясняется термодинамикой. Температура пламени при горении в среде с  $CO_2$  меньше, чем температура диссоциации оксида алюминия, поскольку выделяемого тепла недостаточно [21]. При горении в средах с  $O_2$  и  $H_2O$  температура пламени равна температуре диссоциации оксида алюминия. Это значит, что часть образованного жидкого оксида алюминия диссоциирует, ограничивая температуру пламени.

На рис. 5 показаны расчетные одномерные профили температуры в окрестности горящей частицы для перечисленных трех сред. Соответствующие двумерные распределения температуры представлены на рис. 6.

Зона пламени при горении алюминия включает зону реакции и зону конденсации.

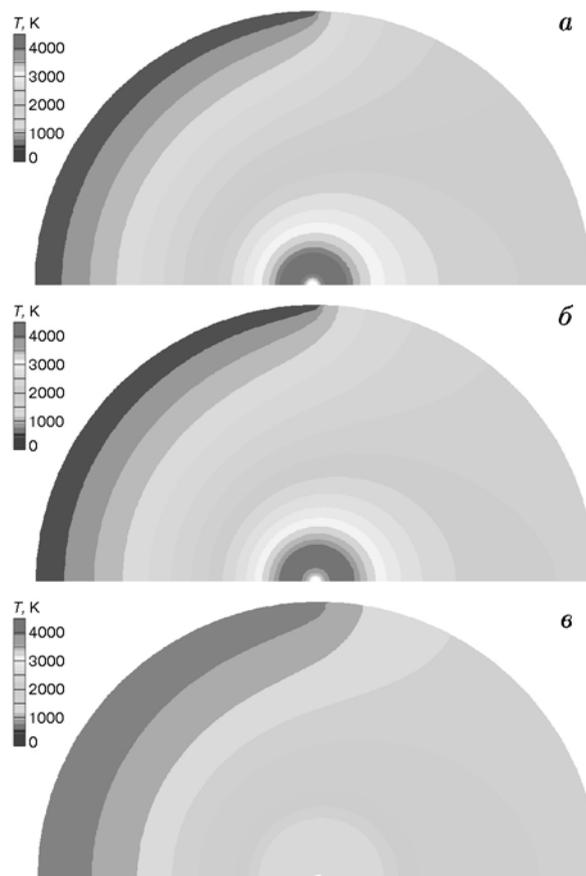


Рис. 6. Двумерное распределение температуры при горении алюминиевой частицы диаметром 230 мкм в средах 21 %  $O_2 + 79\%$  Ar (а),  $H_2O + 79\%$  Ar (б), 21 %  $CO_2 + 79\%$  Ar (в).  $T_{amb} = 300$  K,  $p = 1$  атм

В обеих зонах выделяется большое количество тепла. Зону пламени можно определить как горизонтальный участок температурного профиля, на котором температура поддерживается равной температуре диссоциации оксида алюминия. По расчетам зона пламени наиболее удалена от частицы в случае  $\text{CO}_2$  и ближе всего находится в случае  $\text{H}_2\text{O}$ . Имеются экспериментальные данные о том, что зона пламени в присутствии воды ближе, чем в ее отсутствие. Одно из возможных объяснений такого поведения — различие значений коэффициентов диффузии.  $\text{H}_2\text{O}$  в Ar имеет наибольшее значение коэффициента диффузии, в то время как  $\text{CO}_2$  в Ar — наименьшее. При большем коэффициенте диффузии окислитель диффундирует к частице быстрее, чем алюминий диффундирует от частицы. Во всех трех случаях алюминий диффундирует через примерно одинаковую смесь, в которой преобладает аргон. Как бы то ни было, сказанное справедливо, если конвекция сопоставима с диффузией. Это выполняется для рассматриваемого случая, поскольку скорость движения частицы предполагалась неизменно равной 0.001 м/с, но, возможно, не выполняется в условиях ракетного двигателя. Заметим, что зона диффузионного пламени — это область, в которой топливо и окислитель находятся в стехиометрическом соотношении.

На рис. 7, 8 видно, что горение в рассматриваемых газовых смесях имеет сходство с диффузионным пламенем, поскольку область, в которой реагенты сосуществуют, очень мала. Во всех случаях горючие и окислитель сосуществуют на границе зоны пламени. Это подразумевает, что зона конденсации имеет тенденцию располагаться ближе к поверхности частицы, чем к зоне реакции; соответственно конденсация способствует увеличению ширины зоны пламени. Во многих предшествующих моделях [2, 3, 5] было сделано предположение о бесконечно большой скорости реакции, поэтому модели были диффузионно контролируемы. Согласно расчетам по предлагаемой модели, алюминий практически не сосуществует ни с одним из окислителей  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждает предположение о диффузионно контролируемом характере процесса. Конечно, это заключение подразумевает, что кинетические параметры, используемые в модели, достаточно точны. Полученные результаты по структуре пламени позволяют также обосновать сделанное в некоторых моделях пред-

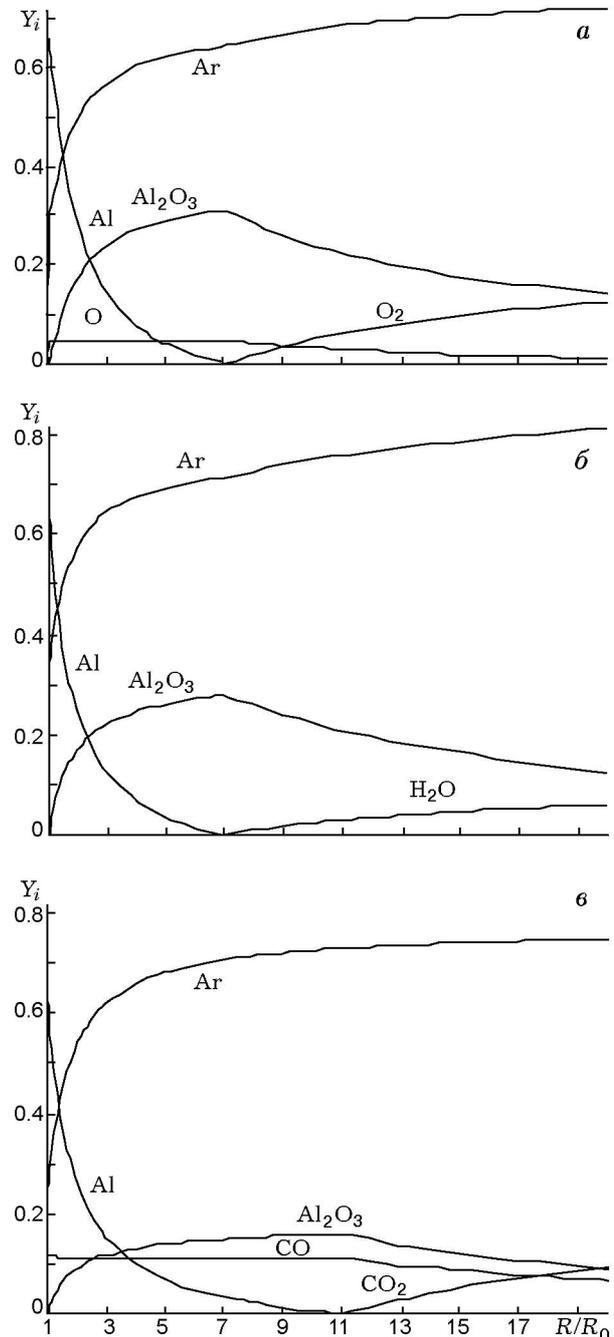


Рис. 7. Профили массовых концентраций основных компонентов при горении частицы в смесях 21 %  $\text{O}_2$  + 79 % Ar (а), 21 %  $\text{H}_2\text{O}$  + 79 % Ar (б), 21 %  $\text{CO}_2$  + 79 % Ar (в).  $T_{amb} = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$

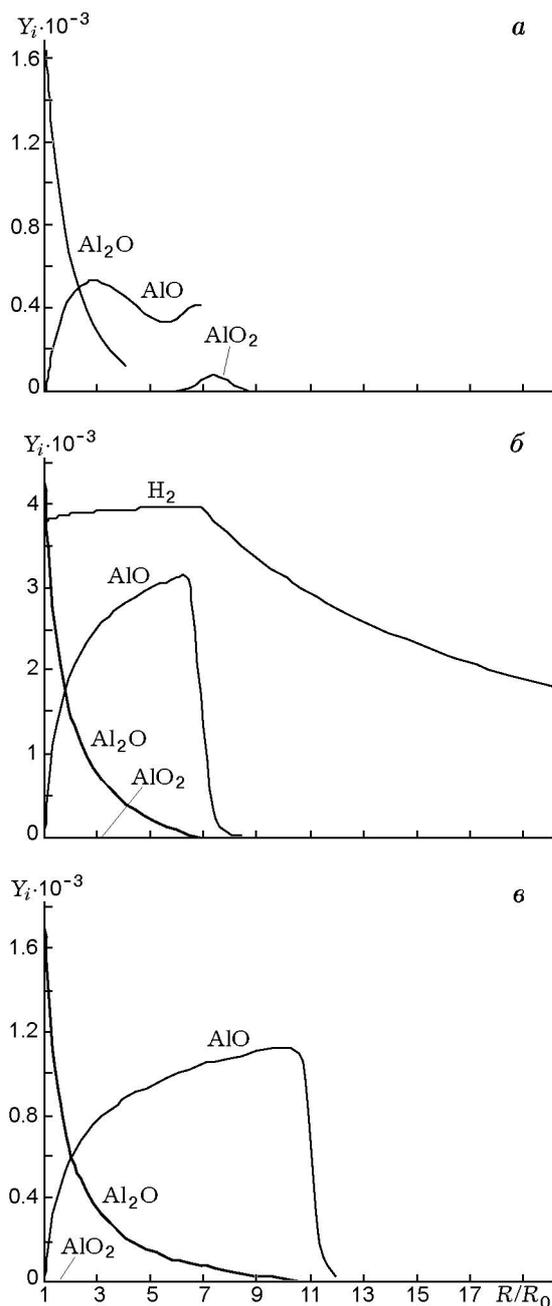


Рис. 8. Профили массовых концентраций компонентов, присутствующих в малом количестве, при горении частицы в смесях 21 %  $O_2$  + 79 % Ar (а), 21 %  $H_2O$  + 79 % Ar (б), 21 %  $CO_2$  + 79 % Ar (в).  $T_{amb} = 300$  К,  $p = 1$  атм

положение о том, что конденсация происходит в реакционной зоне. Как отмечено выше, процесс конденсации идет в области, расположенной несколько ближе к поверхности частицы, чем зона реакции. Основываясь на расчетах, проведенных для разных окислителей и условий, можно заключить, что модели, рассматривающие конденсацию в зоне реакции, более точны, чем модели с конденсацией на поверхности частицы.

Рис. 6 иллюстрирует влияние оксидного колпачка и конвекции на профили температуры (показана двумерная картина для верхней половины частицы). Низкая температура в левой части обусловлена совместным действием конвекции, вследствие которой газы текут слева направо, и оксидного колпачка, растущего слева. Интересно отметить, что в верхней части поля температуры падающей частицы значение температуры составляет  $1000 \div 1250$  К на расстоянии 60 радиусов частицы. Концентрация окислителя не равна концентрации на бесконечности даже на расстоянии  $20R_0$  (см. рис. 7). На это следует обратить внимание при исследовании горения совокупности частиц. Так, в случае ракетного двигателя вполне вероятно нахождение соседней частицы на расстоянии менее  $60R_0$  от рассматриваемой.

Основной продукт горения — оксид  $Al_2O_3$ . Часть его диффундирует во внешний поток в виде так называемого оксидного дыма. В данной модели не предусмотрен расчет размера частиц оксидного дыма, который, по видимому, определяется процессом конденсации. Концентрация алюминиевых субоксидов пренебрежимо мала на больших расстояниях от поверхности частицы благодаря их быстрой конденсации и участию в химических реакциях. Как видно из рис. 8, AlO — основной алюминиевый субоксид, образуемый в зоне пламени. Концентрация аргона у поверхности частицы не нулевая, так как аргон проходит через зону пламени не реагируя (см. рис. 7). Заметим, что между некоторыми продуктами возможны реакции, например, между  $H_2$ , CO и оксидным колпачком, и, хотя такие реакции в данной модели не рассматриваются из-за недостатка соответствующих кинетических данных, они могут играть роль в выбросе струй и в дроблении частиц. Такие явления (фрагментация, выбросы струй) экспериментально наблюдали в [27, 28].

Влиянию давления не уделяли должного

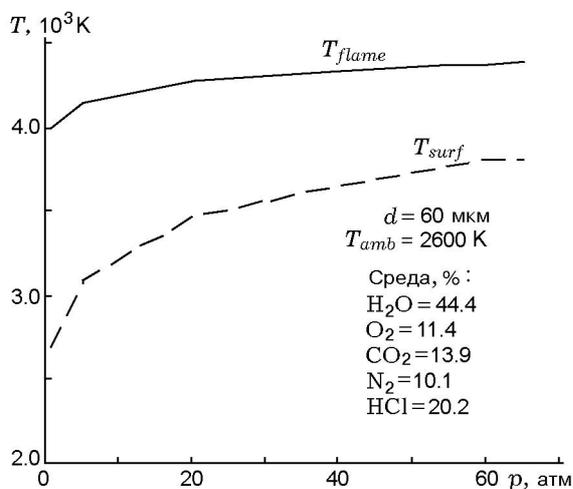


Рис. 9. Расчетные температуры пламени ( $T_{flame}$ ) и поверхности частицы ( $T_{surf}$ ) при вариации давления

внимания ни в экспериментах, ни при моделировании. Однако в случае горения алюминия в условиях ракетного двигателя влияние давления необходимо рассматривать. Были проведены расчеты для газовой смеси (44.4 %  $H_2O$  + 11.4 %  $O_2$  + 13.9 %  $CO_2$  + 10.1 %  $N_2$  + 20.2 %  $HCl$ ), использованной в опытах [29], поэтому результаты моделирования можно сравнить с экспериментальными данными.

Прежде всего, отметим различие расчетных температур при разных давлениях. Температура поверхности и температура пламени растут с давлением, поэтому при  $p = 65$  атм температура пламени примерно на 400 К выше, чем при  $p = 1$  атм. Это объясняется повышением температуры кипения алюминия и оксида алюминия (диссоциации оксида алюминия) при увеличении давления. Рост температуры пламени с давлением — весьма важный факт, который не рассматривался большинством исследователей.

Кроме того, отметим, что при большем давлении расчетная зона пламени уже и расположена ближе к поверхности, чем при меньшем. Еще в работе [2] экспериментально было показано, что увеличение давления сопровождается приближением фронта пламени к поверхности частицы. Этот факт согласуется с результатами расчетов.

На рис. 9 представлены зависимости температуры пламени и температуры поверхности частицы от давления. Можно заметить, что

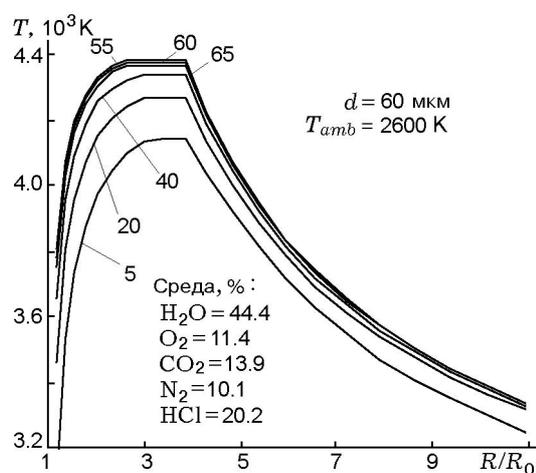


Рис. 10. Расчетные профили температуры при вариации давления:

числа у кривых — давление в атм

с ростом давления температура как пламени, так и поверхности постепенно увеличивается. На рис. 10 приведена проекция сечения пространственного распределения температуры в окрестности частицы. Расчетные профили температуры на рис. 10 получены в том же диапазоне давлений, что и зависимости на рис. 9. Видно, что температура зоны пламени повышается с ростом давления.

Сравнительно новые и, по-видимому, лучшие результаты измерений распределений температуры и компонентов вокруг горящей алюминиевой частицы представлены в [18, 20, 21]. В одном из экспериментов алюминиевые частицы сжигали в среде  $O_2 + Ag$ . При этом измеряли профили температуры при постепенном удалении от частицы с малым шагом. Рис. 11 иллюстрирует сравнение профиля температуры, рассчитанного по модифицированной модели [17], с экспериментальными данными [18]. Достигнуто превосходное согласие расчетных и экспериментальных данных.

На рис. 12 представлены расчетный профиль относительной концентрации  $AlO$  и данные тех же экспериментов. Видно, что профили весьма схожи, хотя авторы [18, 20, 21] наблюдали максимум концентрации  $AlO$  при  $R/R_0 \approx 2.2$ , в то время как по расчету он расположен в точке  $R/R_0 = 3.0$ .

На рис. 13 представлены результаты измерения температур и расчетный профиль температуры при горении частицы в среде  $N_2 + O_2$  (подобно тому, как на рис. 11 это сдела-

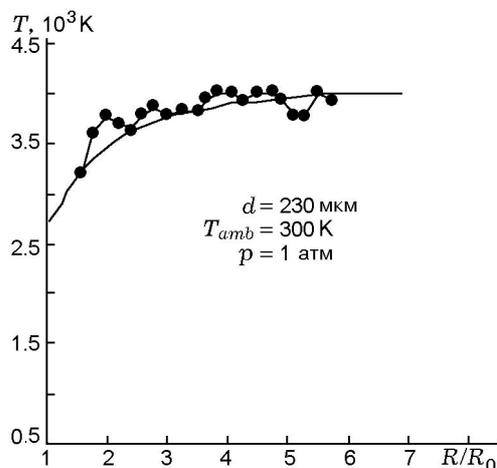


Рис. 11. Сравнение расчетного профиля температуры (сплошная линия) с экспериментальными данными [18] (значки) при горении частицы в среде 21 %  $O_2$  + 79 %  $Ar$

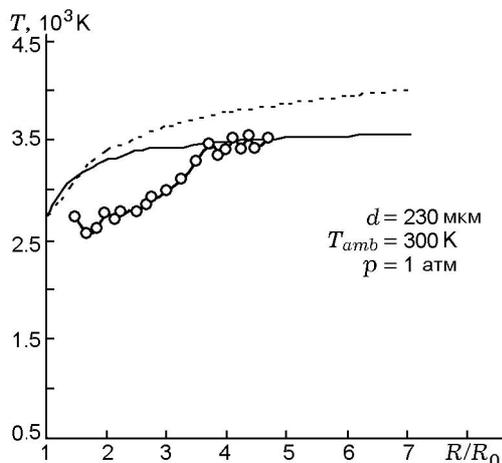


Рис. 13. Профили температуры, рассчитанные с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая) диссоциации  $N_2$  в сравнении с экспериментальными данными [18] (значки) при горении частицы в среде 21 %  $O_2$  + 79 %  $N_2$

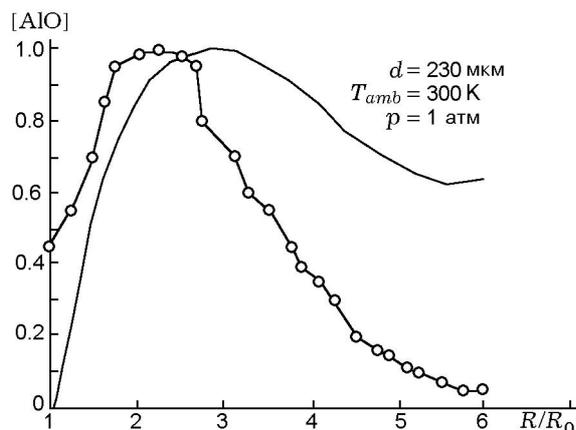


Рис. 12. Расчетная (сплошная линия) зависимость относительной концентрации  $AlO$  от безразмерного радиуса в сравнении с экспериментальными данными [18] (значки) при горении частицы в среде 21 %  $O_2$  + 79 %  $Ar$

но для среды  $Ar + O_2$ ). Необходимо отметить, что диссоциация  $N_2$  в ранних вычислениях не рассматривалась, поэтому имеется очевидное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями. Результаты последних расчетов, выполненных с учетом диссоциации  $N_2$ , согласуются с данными эксперимента лучше (см. рис. 13). Это вполне соответствует представлениям о том, что затраты тепла на диссоциацию  $N_2$  понижают расчетную температуру системы.

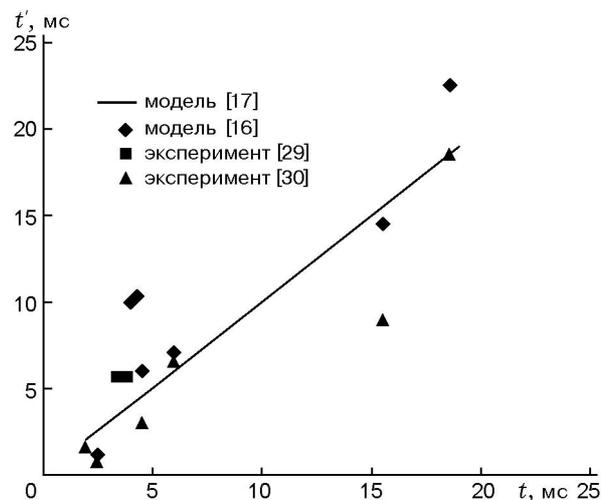


Рис. 14. Сравнение расчетных и измеренных времен горения:

$t$  — время горения по модифицированной модели [17],  
 $t'$  — время горения по иным источникам данных

Кроме сравнения распределений компонентов и температуры, проведено также сравнение времен горения, рассчитанных по модели [17], с экспериментальными данными [29, 30] и со значениями, полученными с использованием аналитической модели [16] (рис. 14). Из-за больших затрат машинного времени (около 12 ч на один расчет) проведено лишь ограниченное количество вычислений по предлагаемой модели. Поскольку оригинальная модель [14] ста-

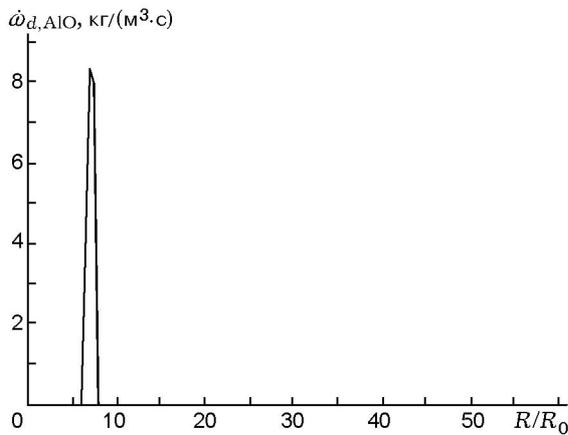


Рис. 15. Зависимость скорости диссоциации оксида алюминия от безразмерного радиуса

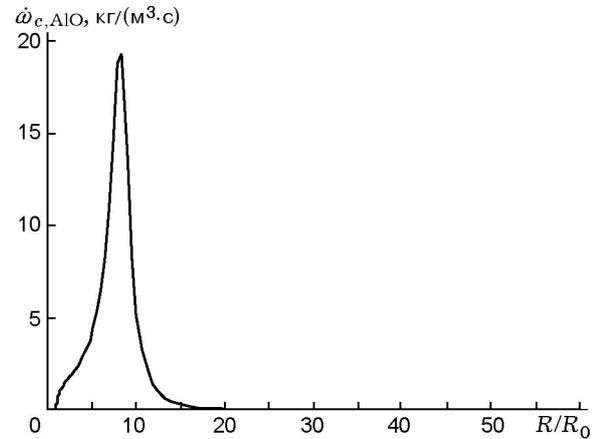


Рис. 16. Зависимость скорости конденсации от безразмерного радиуса

ционарна, время горения частицы находили посредством аппроксимации времени испарения алюминия следующим образом. Расчетную стационарную скорость испарения алюминия считали начальной скоростью испарения, а текущее значение скорости испарения предполагали пропорциональным оставшейся части исходного алюминия. Кроме того, предполагали, что горение заканчивается, когда испарилось 95 % исходного алюминия. Таким образом, время горения частицы на рис. 14 определяли по результатам стационарных вычислений. Как видно на рис. 14, расчетные и экспериментальные времена горения находятся в приемлемом согласии.

Для анализа скоростей конденсации, диссоциации и некоторых реакций был рассмотрен случай горения частицы алюминия в воздухе. На рис. 15 представлено пространственное распределение скорости диссоциации оксида алюминия ( $\dot{\omega}_{d,AlO}$ ). Можно заметить, что пространственная локализация диссоциации соответствует положению плато на профиле температуры (см. рис. 5).

На рис. 16 показано пространственное распределение скорости конденсации оксида алюминия ( $\dot{\omega}_{c,AlO}$ ). Видно, что конденсация начинается в реакционной зоне и в конечном счете определяет положение пламени и распределение температуры вокруг частицы. Это обусловлено выделением большого количества тепла при конденсации.

На рис. 17 представлены зависимости скоростей реакций для некоторых компонентов ( $\dot{\omega}_i$ ) от безразмерного радиального расстояния

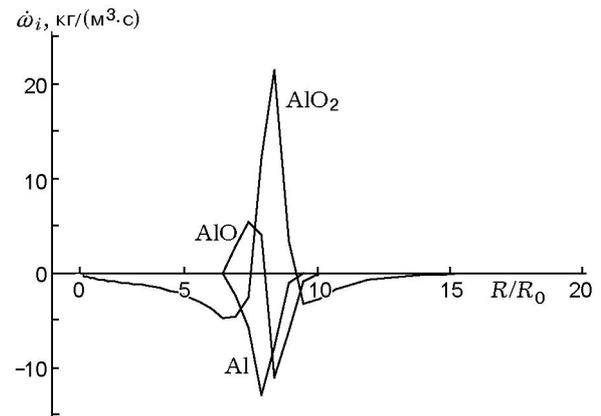
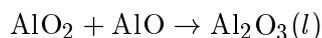


Рис. 17. Скорости образования (расходования) некоторых компонентов в зависимости от безразмерного радиуса

в случае горения частицы алюминия в воздухе. Реакция алюминия с кислородом локализована только в узкой зоне пламени. Наиболее важный компонент в области между поверхностью частицы и зоной пламени — AlO. Субоксид AlO образуется в зоне пламени и диффундирует назад к поверхности частицы, где реагирует с жидким алюминием с образованием Al<sub>2</sub>O. В зоне пламени протекают две реакции с участием AlO. Рис. 17 показывает, что доминирующим процессом является образование AlO<sub>2</sub>. Другая реакция — конденсация. Вследствие протекания этих двух реакций концентрация AlO стремится к нулю при приближении к внешней границе зоны пламени.

Реакция конденсации



не может протекать в области, где в конечных продуктах горения содержится много  $\text{AlO}_2$  [18]. Поэтому предполагали, что  $\text{AlO}_2$  конденсируется согласно реакции (P17) с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ . Компонент  $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$  образуется, главным образом, в зоне пламени, диффундирует к поверхности частицы и оседает на поверхности частицы. Полученные результаты показывают, что после скорости конденсации второй по важности величиной, влияющей на конденсацию, является концентрация  $\text{O}_2$ . Это отличает рассматриваемый процесс от классического процесса конденсации.

При горении углеводородной капли время горения пропорционально квадрату начального диаметра. В случае горения алюминия результаты расчетов показывают, что время горения пропорционально начальному диаметру в степени 1.2 для малых диаметров и начальному диаметру в степени 1.8 для больших диаметров частиц. Показатель степени меньше 2 реализуется вследствие конвекции и наличия оксидного колпачка, которые уменьшают скорость испарения алюминия, что приводит к увеличению времени горения. Наличие оксидного колпачка обуславливает и другой эффект: передача дополнительной энергии при оседании оксида на поверхность частицы частично компенсирует снижение интенсивности испарения алюминия, вызванное недоступностью поверхности, закрытой колпачком.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена двумерная нестационарная численная модель горения алюминиевой частицы, контролируемая совместным действием кинетики, диффузии и испарения. Модель базируется на уравнениях сохранения энергии и массы. В кинетическом механизме, состоящем из 15 реакций, учтены образование и расходование важнейших компонентов. Две основные особенности, отличающие горение алюминия от горения углеводородных капель: конденсация образующегося оксида алюминия и его частичное осаждение на частице — детализированы в соответствующих субмоделях. Учтено искажение температурных и концентрационных распределений вокруг частицы вследствие наличия на ее поверхности оксидного колпачка.

Для изучения структуры пламени проведены численные расчеты горения частицы при

атмосферном давлении в смесях, состоящих из 79 % аргона и 21 % окислителя, в качестве которого выступает кислород, диоксид углерода или водяной пар. Результаты продемонстрировали существенное отличие процесса горения в случае  $\text{CO}_2$ . Так, температура пламени в случае  $\text{CO}_2$  около 2700 К, тогда как в случае  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\approx 4000$  К. Это согласуется с результатами равновесных термодинамических расчетов, которые показывают, что в реакции с  $\text{CO}_2$  выделяется меньше энергии. Из расчетов по модели следует, что в случае  $\text{CO}_2$  зона пламени простирается дальше от поверхности частицы, чем в случае  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Расчетные распределения компонентов соответствуют диффузионному пламени, поскольку ни один из рассмотренных окислителей практически не выходит за пределы пламени. Сравнение расчетных профилей температуры с экспериментальными данными [18, 20, 21] продемонстрировало их хорошее согласие.

Из результатов моделирования следует, что степень диаметра в выражении для времени горения не постоянна и меняется от 1.2 для малых диаметров до 1.9 для больших диаметров частиц.

Вычисления показали, что скорость частицы колеблется вследствие осаждения оксида алюминия на поверхность частицы.

Расчетные температуры пламени и поверхности частицы увеличиваются с ростом давления. При изменении давления от 5 до 60 атм температура пламени возрастает примерно на 400 К. Были также проведены расчеты для условий, соответствующих горению в камере твердотопливного ракетного двигателя, т. е. для газовых смесей, в которых основными окислителями являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , а содержание  $\text{O}_2$  мало.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Glassman I.** Metal combustion processes // Amer. Rocket Soc. Preprint 938-59. New York, 1959.
2. **Бржустовский Т., Глассмен И.** Спектроскопическое исследование горения металлов // Гетерогенное горение / Под ред. В. А. Ильинского, И. Н. Садовского. М.: Мир, 1967. С. 59–90.
3. **Law C. K.** A Simplified theoretical model for the vapor-phase combustion of metal particles // Combust. Sci. Technol. 1973. V. 7. P. 197–212.
4. **Turns S. R., Wong S. C., Ryba E.** Combustion of aluminum-based slurry

- agglomerates // *Combust. Sci. Technol.* 1987. V. 54. P. 299–318.
5. **Brooks K. P., Beckstead M. W.** Dynamics of aluminum combustion // *J. Propulsion and Power.* 1995. V. 11, N 4. P. 769–780.
  6. **Bhatia R., Sirignano W. A.** Metal particle combustion with oxide condensation // Submitted to «*Combustion Science and Technology*», 1993.
  7. **King M. K.** Modeling of single particle aluminum combustion in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres // 17th (Intern.) Symp. on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1979. P. 1317–1328.
  8. **Кудрявцев В. М., Сухов А. В., Воронецкий А. В., Шпара А. П.** Горение металлов при высоких давлениях (трехзонная модель) // *Физика горения и взрыва.* 1979. Т. 15, № 6. С. 50–57.
  9. **Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др.** Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
  10. **Фролов Ю. В., Похил П. Ф., Логачев В. С.** Воспламенение и горение порошкообразного алюминия в высокотемпературных газовых средах и составе гетерогенных конденсированных систем // *Физика горения и взрыва.* 1972. Т. 8, № 2. С. 213–236.
  11. **Гремячкин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И.** Влияние обтекающего потока на горение капли металла // *Физика горения и взрыва.* 1979. Т. 15, № 1. С. 32–36.
  12. **Гремячкин В. М., Истратов А. Г., Лейпунский О. И.** Модель горения мелких капель металла // *Физика горения и взрыва.* 1975. Т. 11, № 3. С. 366–373.
  13. **Бабук В. А., Белов В. П., Шелухин Г. Г.** Особенности горения частиц алюминия в составе смесевых конденсированных систем при низких и высоких давлениях // *Физика горения и взрыва.* 1981. Т. 17, № 3. С. 26–31.
  14. **Liang Y., Beckstead M. W.** Numerical simulation of quasi-steady, single aluminum particle combustion in air // AIAA-1998-254. 1998. 36th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, Jan. 12–15, 1998.
  15. **Liang Y., Beckstead M. W.** Numerical simulation of unsteady, single aluminum particle combustion in air // AIAA-1998-3825. 1998. 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Cleveland, OH, July 13–15, 1998.
  16. **Widener J. F., Beckstead M. W.** Aluminum combustion modeling in solid propellant combustion products // *Ibid.*
  17. **Widener J. F., Liang Y., Beckstead M. W.** Aluminum combustion modeling in solid propellant environments // AIAA-1999-2629. 1999. 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Los Angeles, CA, June 20–24, 1999.
  18. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., et al.** Observations on aluminum particles burning in various oxidizers // 33rd JANNAF Combustion Meeting. V. II. CPIA Publ. N 653. Laurel, MD, 1996. P. 449–458.
  19. **Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., et al.** A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties // SAND86-8246. Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, 1992.
  20. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., et al.** PLIF species and ratiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O oxidizers, and comparison with model calculations // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1998. P. 2421–2429.
  21. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., et al.** Aluminum particle gas-phase flame structure // 34th JANNAF Combustion Meeting. V II. CPIA Publ. N 662. Laurel, MD, 1997. P. 295–305.
  22. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L.** Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air // 26th (Intern.) Symp. on Combustion. Naples, Italy, July 28–Aug. 2, 1996. P. 2–25.
  23. **Zettlemoyer A. C.** Nucleation. New York: Marcel Dekker Inc., 1969.
  24. **Olsen S. E., Beckstead M. W.** Burn time measurements of single aluminum particles in steam and carbon dioxide mixtures // *J. Propulsion and Power.* 1996. V. 12, N 4. P. 662–671.
  25. **Patankar S. V.** Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
  26. **Kalra T. R., Uhlherr P. H. T.** Properties of bluff body wakes // 4th Australian Conf. Hydraul. Fluid Mech. Melbourne, Australia, Monash University, 1971. P. 8–12.
  27. **Dreizin E. L.** On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion // *Combust. Flame.* 1999. V. 117. P. 841–850.
  28. **Prentice J. L., Nelson L. S.** Differences between the combustion of aluminum particles in air and oxygen-argon mixtures // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 809–812.
  29. **Davis A.** Solid propellants: the combustion of particles of metal ingredients // *Combust. Flame.* 1963. V. 7. P. 359–367.
  30. **Hartman K. O.** Ignition and combustion of aluminum particles in propellant flame gases // 8th JANNAF Combustion Meeting. V. 1. 1971. P. 1–24.

*Поступила в редакцию 19/IV 2005 г.*