

7. J. Tomika, J. Sebenda, O. Wichterle. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1966, 31, 11, 4311.
8. Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СРЕДУ

В. И. Шевцов

(Черноголовка)

В настоящей работе приводится аналитическое решение задачи об испарении веществ, поверхность которых может быть покрыта проникаемой для паров пленкой, в окислительную среду. Получены формулы, описывающие процесс испарения, как в предельных случаях — диффузионный или кинетический режимы испарения, так и в промежуточных режимах испарения. Необходимость решения этой задачи продиктована прежде всего тем, что она органически сливается с задачами о воспламенении и косвенно касается горения легколетучих металлов, таких как магний, алюминий, бериллий и другие, а также капель органического горючего.

Обычно задачи о воспламенении и горении легколетучих металлов и капель горючего решаются с использованием диффузионной модели испарения. Считается достаточно обоснованным применение диффузионного режима к описанию испарения в окислительную среду, если выполнено условие его существования в инертной среде, т. е. число Кнудсена много меньше единицы ($Kn \ll 1$).

Как показано в [1], для относительно крупных (10 мкм) капель воды в воздухе ($Kn \approx 0,01$) скорость испарения, вычисленная по формуле Максвелла (диффузионный режим испарения), оказывается заметно завышенной, так как коэффициент испарения воды на два порядка меньше единицы. Таким образом, уже в случае инертной среды выполнение условия $Kn \ll 1$ недостаточно для существования диффузионного режима испарения.

Доказательства применимости и достаточности этого критерия к оценке режима испарения в окислительную среду в известной нам литературе не обсуждались, и не очевидно, что интенсификация диффузионного отвода паров за счет химической реакции не может сдвинуть границу существования диффузионного режима в сторону еще меньших значений числа Kn . Следует также иметь в виду, что большинство металлов в отличие от ранее исследованных капель жидкостей покрыто окисной пленкой, затрудняющей испарение. Наличие пленок, препятствующих испарению веществ, как показано в [1] для капель воды, покрытых органическими пленками, приводит к снижению давления паров у поверхности по сравнению с давлением насыщенных паров и требует введения поправки в величины скорости испарения, рассчитанные по формуле Максвелла.

Таким образом, в отличие от испарения вещества в инертную атмосферу с открытой поверхностью в задаче об испарении металлов в окислительную среду появляются два дополнительных условия, оба из которых могут повлиять на режим испарения.

Для выяснения влияния проникаемых пленок и химической реакции паров в среде на процесс испарения аналитически решена в квазистационарной постановке задача об испарении частицы металла, покрытой пористой окисной пленкой, в окислительную среду. Как следует из механизма испарения, общий поток паров вещества в среду равен разности потоков молекул от поверхности в пристеночный слой и из этого слоя к поверхности. Если условиться, что окисная пленка в β раз уменьшает

поток паров, то для скорости испарения получим выражение, с точностью до β совпадающее с формулой Герца — Кнудсена

$$I = 1/4\alpha\beta v(c_0 - c_r), \quad (1)$$

где α — коэффициент аккомодации; β — проницаемость пленок; v — средняя скорость молекул (атомов); c_0 — концентрация насыщенных паров; c_r — концентрация паров вещества у поверхности, в общем случае величина неизвестная.

Из формулы (1) видно, что проницаемость окисных пленок можно определить как отношение скорости испарения вещества в вакуум через окисную пленку к скорости испарения его с открытой поверхности. Не вдаваясь в механизм образования пор и трещин, а также в механизм течения пара вещества по этим порам (см. [2]), ограничимся фактом тормозящего действия окисных пленок.

Задача об испарении металла в окислительную среду сводится к необходимости решения задачи о величине концентрации паров у поверхности. Искомую величину определим из решения уравнения распространения паров вещества в окислительную среду. Полагаем, что реакция окисления паров первого порядка по металлу и ее константа известны. Считаем, что скорость реакции зависит от концентрации паров металла, поскольку в предвоспламенительный период давление паров металла много меньше давления кислорода в среде. Математическая запись такого процесса имеет следующий вид:

$$D(c'' + 2/xc') = kc_{ок}, \quad (2)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; c — концентрация паров вещества; $c_{ок}$ — концентрация окислителя; k — константа реакции окисления.

У поверхности частицы концентрация паров неизвестна и является искомой величиной. Это обстоятельство не позволяет использовать для решения задачи граничное условие первого рода $c_r = c_0$. Из условия баланса масс паров у поверхности получаем уравнение

$$-Dc' = 1/4\alpha\beta v(c_0 - c_r), \quad (3)$$

которое используем в качестве граничного условия у поверхности частицы, т. е. при $x = r$. Для общности постановки задачи считаем среду ограниченной, а концентрацию паров на правой (внешней) границе известной величиной, т. е. при $x = \Delta$ $c = c_\Delta$ (при $x = \infty$ $c_\infty = 0$, см. [3]).

В предвоспламенительный период температура частицы много меньше точки кипения вещества и слабо отличается от температуры среды. В этом случае концентрация насыщенных паров вещества мала, и тепловыделением в зоне парофазных реакций в первом приближении можно пренебречь, а константу реакции считать независимой от координаты. В такой постановке задача об испарении в окислительную среду имеет аналитическое решение.

Пусть $x = \xi r$, а $c = \eta c_0$. Переходя к безразмерным параметрам ξ и η , вместо (2) получим

$$\eta'' + 2/\xi\eta' = A^2\eta, \quad (4)$$

а граничные условия примут вид

$$\xi = 1: \eta' = -B(1 - \eta_1), \quad \xi = \delta: \eta = \eta_\Delta, \quad (5)$$

где $\eta_1 = \frac{c_r}{c_0}$; $\eta_\Delta = c_\Delta/c_0$; $\delta = \Delta/r$; $A^2 = kc_{ок}r^2/D$; $B = \alpha/\beta vr/4D$.

Из (4) и первого граничного условия следует, что процесс испарения описывается безразмерными параметрами A и B . Величина A характеризует интенсификацию диффузионного отвода паров химической реакцией. Физически A можно представить как отношение размера частицы r к глубине проникновения химической реакции $\sqrt{D/kc_{ок}}$. Параметром B определяется процесс массообмена у поверхности частицы, т. е. соот-

попешке между интенсивностями фазового перехода и отвода паров от поверхности в среду.

Решение (4) можно представить в виде

$$\eta = \frac{k_1}{\xi} \operatorname{ch} \xi A + \frac{k_2}{A\xi} \operatorname{sh} \xi A, \quad (6)$$

где k_1 и k_2 — константы интегрирования. Введение A в знаменатель второго члена необходимо для сохранения решений при $A = 0$, т. е. при отсутствии химической реакции.

Используя граничные условия и (6), получим выражения

$$k_2 = \frac{[\delta\eta_\Delta (A \operatorname{sh} A - \operatorname{ch} A - B \operatorname{ch} A) \operatorname{sch} A\delta + B] B}{(A \operatorname{sch} A - \operatorname{ch} A - B \operatorname{ch} A) \operatorname{th} A\delta - (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A - B \operatorname{sh} A)}, \quad (7)$$

$$k_1 = \frac{-\delta\eta_\Delta (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A - B \operatorname{sh} A) \operatorname{sch} A\delta - B \operatorname{th} A\delta}{(A \operatorname{th} A - \operatorname{ch} A - B \operatorname{ch} A) \operatorname{th} A\delta - (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A - B \operatorname{sh} A)}. \quad (8)$$

Подставим k_1 и k_2 в (6) и получим выражение, описывающее распределение концентрации паров

$$\eta = \{[-B \operatorname{th} A\delta - \delta\eta_\Delta (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A - B \operatorname{sh} A)] \operatorname{ch} A\xi + \\ + [\delta\eta_\Delta (A \operatorname{sh} A - \operatorname{ch} A - B \operatorname{ch} A) \operatorname{sch} A\delta + B] \operatorname{sh} A\xi\} / \{[(A \operatorname{sh} A - \operatorname{ch} A - \\ - B \operatorname{ch} A) \operatorname{th} A\delta - (A \operatorname{ch} A - \operatorname{sh} A - B \operatorname{ch} A)] \xi\}. \quad (9)$$

При $\xi = 1$ для концентрации паров у поверхности справедливо выражение

$$\eta_1 = \frac{B (\operatorname{sh} A - \operatorname{tg} A\delta \cdot \operatorname{ch} A) - A\delta\eta_\Delta \operatorname{sch} A\delta}{(A \operatorname{th} A\delta + 1 + B) \operatorname{sh} A - [A + (1 + B) \operatorname{th} A\delta] \operatorname{ch} A}.$$

Подставив его в (1), получим формулу для скорости испарения

$$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \left\{ 1 - \frac{B (\operatorname{sh} A - \operatorname{tg} A\delta \cdot \operatorname{ch} A) - A\delta\eta_\Delta \operatorname{sch} A\delta}{(A \operatorname{th} A\delta + 1 + B) \operatorname{sh} A - [A + (1 + B) \operatorname{th} A\delta] \operatorname{ch} A} \right\}. \quad (10)$$

Таким образом, найдены формулы для вычисления скорости испарения и распределения паров вещества без предположений о режиме испарения. Очевидно, что они должны описывать испарение как в предельных случаях (диффузионный или кинетический режимы испарения), так и в промежуточных режимах. Кроме этого, при отсутствии химической реакции, т. е. при $A = 0$, из этих формул должны следовать выражения, описывающие испарение в инертную среду.

Действительно, из (9) и (10) с помощью предельных переходов получается ряд формул (11) — (21). Некоторые из них известны из анализа испарения в инертную среду, остальные, по-видимому, приведены впервые. Сводка этих соотношений в таблице с указанием границ их применения (там, где это удобно для обозрения, формулы представлены в размерных величинах: (11) — (15) — испарение в инертную атмосферу, $A = 0$; (16) — (21) — испарение в окислительную атмосферу, $A \neq 0$).

В первой строке таблицы приведены формулы, описывающие общий режим испарения вещества в инертную среду. Они получаются из (9) и (10) предельным переходом при $A \rightarrow 0$, т. е. при стремлении к нулю эффективности химической реакции. Видно, что характер распределения концентрации паров вещества и уровень скорости испарения определяются величиной параметра B и положением правой границы Δ .

Если внешнюю границу среды устремить в бесконечность и считать $c_\infty = 0$, то из (11) получим соотношения (12), которые в несколько ином виде получены в [4] для расчета испарения мелких частиц. Естественно, что эта формула верна и при испарении крупных частиц и может быть использована для расчета скорости испарения в инертную среду при указанных условиях на внешней границе. Следует также отметить, что точное совпадение (12) с формулой Баранаева получается при $\beta = 1$. Проницаемость пленок в [4] учитывалась введением еще од-

Номер формулы	Распределение паров	Скорость испарения	Концентрация паров у поверхности	Условия существования
11	$c = \frac{rBc_0(\Delta - x) + \Delta c_\Delta [x(B+1) - rB]}{x[\Delta(B+1) - rB]}$	$I = \frac{B\Delta}{B(\Delta - r) + \Delta} 4\pi rD(c_0 - c_\Delta)$	$c_r = \frac{B(\Delta - r)c_0 + \Delta c_\Delta}{B(\Delta - r) + \Delta}$	Общее решение
12	$c = \frac{Brc_0}{(1+B)x}$	$I = \frac{B}{1+B} 4\pi rDc_0$	$c_r = \frac{B}{1+B} c_0$	$\Delta = \infty, c_\Delta = 0$
13	$c = c_\Delta + \frac{r(c_0 - c_\Delta)(\Delta - x)}{x(\Delta - r)}$	$I = \frac{4\pi r\Delta D(c_0 - c_\Delta)}{\Delta - r}$	$c_r = c_0$	$B \gg 1$
14	$c = \frac{r}{x} c_0 + \left(1 - \frac{r}{x}\right) c_\Delta$	$I = 4\pi rD(c_0 - c_\Delta)$	$c_r = c_0$	$B \gg 1, \Delta = \infty$
15	$c = B \frac{r}{x} c_0 + c_\Delta$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v (c_0 - c_\Delta)$	$c_r = Bc_0 + c_\Delta$	$B \ll 1, \Delta = \infty$
16	$\eta = \frac{B \operatorname{ch} A(\delta - \xi)}{[A \operatorname{ch} A(\delta - 1) + (1+B) \operatorname{sh} A(\delta - 1)] \xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \frac{A + \operatorname{th} A(\delta - 1)}{A + (1+B) \operatorname{th} A(\delta - 1)}$	$c_r = \frac{B \operatorname{ch} A(\delta - 1)}{A \operatorname{ch}(\delta - 1) + (1+B) \operatorname{sh}(\delta - 1)} c_0$	$c_\Delta = 0$, общее решение
17	$\eta = \frac{B}{1+A+B} \cdot \frac{\exp[-A(\xi - 1)]}{\xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \frac{1+A}{1+A+B}$	$c_r = \frac{B}{1+A+B} c_0$	$c_\Delta = 0, \Delta = \infty$
18	$\eta = \frac{B}{1+A} \cdot \frac{\exp[-A(\xi - 1)]}{\xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0$	$c_r = \frac{B}{1+A} c_0$	$c_\Delta = 0, \Delta = \infty, A \gg B$
19	$\eta = \frac{B}{1+B} \cdot \frac{\exp[-A(\xi - 1)]}{\xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \frac{1}{1+B}$	$c_r = \frac{B}{1+B} c_0$	$c_\Delta, \Delta = \infty, B \gg A$ $A \ll 1$
20	$\eta = \frac{B}{1+B} \cdot \frac{\exp[-A(\xi - 1)]}{\xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \frac{A}{A+B}$	$c_r = \frac{B}{1+B} c_0$	$c_\Delta = 0, \Delta = \infty,$ $A \gg B \gg 1$
24	$\eta = \frac{\exp[-A(\xi - 1)]}{\xi}$	$I = \pi r^2 \alpha \beta v c_0 \frac{1+A}{B}$	$c_r = c_0$	$c_\Delta = 0, \Delta = \infty, B \gg 1,$ $B \gg A$

ного поправочного коэффициента, но, как показывает анализ, учет проницаемости может быть совмещен с учетом коэффициента испарения.

При испарении в ограниченную среду, если $B \gg 1$, т. е. когда скорость фазового перехода много больше скорости диффузионного отвода, в (11) можно пренебречь единицей по сравнению с B , тогда получатся формулы (13), ранее представленные в работе [4]. Это диффузионный режим испарения, так как величина I определяется диффузионным отводом. При этом концентрация паров у поверхности с точностью до $B/(1+B)$ равна концентрации насыщенных паров. Устремляя внешнюю границу в бесконечность, получим из (13) формулы (14), которые ранее выведены Максвеллом для испарения капли в инертную среду.

Принимая $B \ll 1$, т. е. интенсивный диффузионный отвод, получим из (11), теперь уже пренебрегая величиной B по сравнению с единицей, формулы (15), описывающие испарение в кинетическом режиме. Следует отметить, что $B \ll 1$ и, следовательно, кинетический режим испарения возможен не только в кнудсеновской области (когда размер объекта много меньше длины свободного пробега), но и при испарении крупных объектов, если малы величины коэффициентов accommodation и проницаемости.

При испарении вещества в окислительную среду концентрация паров на внешней границе обычно принимается равной нулю. В этом случае процесс испарения определяется более простыми соотношениями (16), вытекающими из (9) и (10). Если же внешняя граница устремлена в бесконечность, то формулы, описывающие испарение, как это видно из (17), безразличны к условиям на внешней границе.

Выражения (16) и (17) описывают испарение вещества в окислительную среду при любом режиме испарения, т. е. по ним можно рассчитать испарение как в предельных, так и в промежуточных случаях. Рассматривая в (17) формулу для скорости испарения, нетрудно убедиться, что кинетический режим испарения, когда скорость испарения ограничена скоростью фазового перехода, наступает не только при $B \ll 1$, но и даже если $B \gg 1$, но $A \gg B$. В этом случае высокая эффективность реакции, несмотря на выполнение условия перехода испарения в диффузионный режим в инертной среде ($B \gg 1$), все-таки устанавливает кинетический режим испарения. Таким образом, условие $B \ll A$ достаточно для существования кинетического режима испарения вещества в окислительную среду. Распределение концентрации паров и скорость испарения вещества в этом случае находятся из (18).

Обратное соотношение параметров, т. е. $A \ll B$, не приводит обязательно к диффузионному режиму испарения, как это видно из (19). Выполнение условия $B \gg 1$, достаточного для существования диффузионного режима испарения в инертную среду, в случае окислительной среды уже недостаточно (20). И только при совместном выполнении условий $B \gg A$ и $B \gg 1$ получается, наконец, диффузионный режим испарения (21). Скорость испарения в диффузионном режиме находим из выражения

$$I = 4\pi r D c_0 (1 + A). \quad (22)$$

Видно, что фактически это скорость испарения по Максвеллу, умноженная на коэффициент, который больше единицы. Из анализа (11) — (21) следует, что режим испарения вещества не может быть выбран произвольно и зависит от соотношения параметров A , B и единицы.

Рассмотрим более детально возможные пределы изменения величин A и B и их физический смысл. Как показано выше, параметр A — это отношение размера частицы к глубине проникновения химической реакции, т. е. $A = r/\sqrt{D/kc_{ок}}$. Подкоренное выражение можно представить в виде $v\lambda/3kc_{ок}$, где λ — длина свободного пробега молекул. Учитывая, что $\varphi = k\lambda c_{ок}/v$ — эффективность химической реакции, т. е. отношение константы реакции к фактору соударений, окончательно получим $A = r/\lambda\sqrt{3\varphi n_0}$, где n_0 — относительная концентрация окислителя.

Согласно [5, 6], эффективность газофазных химических реакций окисления многих металлов (магний, алюминий, барий и др.) составляет величины порядков $10^{-4} - 1$. Следовательно, наибольшие значения A не превышают отношения r/λ . С понижением эффективности реакции A уменьшается и при отсутствии реакции ($\varphi = 0$) $A = 0$.

Параметр $B = \alpha\beta r/\lambda$ в газокинетических величинах. Наибольшее значение B , так же как и A , не превышает r/λ , а наименьшее может быть много меньше единицы даже при $r/\lambda \gg 1$ за счет малости α и β . В литературе по высокотемпературному окислению металлов вопрос о величине этих коэффициентов оставлен без внимания, хотя известно, например, что α в сильной степени зависит от частоты испаряемого вещества и от свойств среды. Так, по мере отравления поверхности ртути примесями длина свободного пробега молекул может измениться от 1 до 10^{-4} [4]. Проницаемость окисных пленок, например магния и бериллия, согласно [2], составляет $10^{-2} - 10^{-4}$. Такой уровень величин α , β и φ указывает на возможность существования для этих металлов как промежуточного, так и кинетического режима испарения даже для малых значений параметра Кнудсена.

Таким образом, решение задачи об испарении вещества в окислительную среду показывает, что наличие на поверхности вещества пленок, затрудняющих испарение, а также химической реакции окисления паров может существенным образом повлиять как на абсолютные значения величин скоростей испарения и профили концентраций, так и на характер режима испарения.

Результаты приведенного выше анализа процесса испарения, по видимому, не теряют по крайней мере качественного смысла и при рассмотрении задачи о горении частиц металлов, т. е. при условии $c_{\text{ме}} \sim c_{\text{ок}}$. Это подтверждает расчет процесса испарения при решении задачи о горении частицы алюминия в [7]. Обнаружено, что даже без окисной пленки ($\beta = 1$) за счет химической реакции давление паров у поверхности снизилось в 5 раз по сравнению с давлением насыщенных паров.

Поступила в редакцию 6/V 1983,
после доработки — 4/IV 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Баранаев. Усп. химии, 1938, VII, 8.
2. В. П. Фурсов, В. И. Шевцов, Е. И. Гусаченко и др. ФГВ, 1980, 16, 3.
3. В. И. Шевцов, В. П. Фурсов, Е. И. Гусаченко. — В кн.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 22. Киев — Одесса: Вища школа, 1982.
4. Н. А. Фуке. Испарение и рост капель в газообразной среде. М., 1958.
5. A. Fontijn, W. Folder, J. J. Houghton. 15-th Symp. (Internat.) on Combustion. Tokyo, 1974.
6. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 4.
7. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов, А. В. Воронцов и др. ФГВ, 1979, 15, 6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЦ Na В ДВУХФАЗНОМ ПОТОКЕ

Г. И. Левашенко, В. И. Анцулевич, А. И. Дидюков, В. А. Вазюлин
(Минск)

В последнее время становится актуальным создание источников высокотемпературного азота, и в первую очередь наиболее перспективных из них — генераторов азота на основе разложения твердых нитросоединений. Однако для такого типа генераторов в составе продуктов разложения характерно наличие Na в парообразном или жидком состоянии. Применение азота, содержащего натрий, в молекулярных лазерах существен-