МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ АРГОНА

^{1,2}КОРЕПАНОВ М. А., ²ГРУЗДЬ С. А., ²ЧУКАВИНА А. А.

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

² Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Рассмотрено течение насыщенных паров смеси алюминия, кислорода и аргона в сверхзвуковом сопле. Определяются реакции объединения субокислов, которые составляют основную массовую долю образующихся при конденсации кластеров полного оксида алюминия. Проведено численное моделирование движущегося потока в сверхзвуковом сопле в одномерной постановке. Получены данные по количественному составу образующихся продуктов сгорания включающих в себя кластеры оксида алюминия, так же имеются расчетные данные по росту радиуса критических зародышей оксида и температуре смеси по длине сопла.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гомогенная конденсация, сверхзвуковое сопло, оксид алюминия, субокислы алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию горения алюминия и образования его оксида посвящены работы многих авторов [1 – 4]. Моделирование конденсации оксида алюминия Al_2O_3 всегда осложнялось тем, что в газообразном состоянии этого вещества не существует [5]. По этой же причине осложнены расчеты получения его кластеров, т.к. распространенные модели конденсации [6, 7] подразумевают конденсацию вещества без изменения химической формулы.

Алюминий широко используется в ракетной технике, как часть состава ракетных топлив. Расчеты, связанные с получением состава продуктов сгорания, включают в себя необходимость получения данных по образованию его окислов в движущемся потоке, которые, в свою очередь, осложнены индивидуальными свойствами оксида алюминия.

Ранее в работах [8 – 10] была предложена модель для расчета движущегося насыщенного газа с учетом гомогенной конденсации в соплах, но в виду особенности оксида алюминия применить по аналогии эту модель не представляется возможным. В представленной работе предложена переработанная методика расчета движения насыщенного газа по соплу с учетом агломератов, специально адаптированная для оксида алюминия в среде аргона.

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ АГЛОМЕРАТОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Получение термодинамических параметров агломератов оксида алюминия осложнено тем, что он не существует в газовой фазе, а согласно основным существующим моделям гомогенной конденсации из пересыщенных паров [6, 7] необходимо знать параметры состояния как для конденсированной фазы, так и для газообразной. Образование кластеров оксида происходит за счет реакции слипания различных его окислов, в связи с этим для точного определения термодинамических параметров кластера оксида алюминия необходимо знать – за счет которых, именно, веществ происходит его образование, а также состав насыщенной смеси в равновесном и неравновесном состоянии.

Математическая модель образования оксида алюминия включает в себя получение равновесного и неравновесного составов продуктов сгорания. Неравновесный состав продуктов сгорания, помимо основных оксидов, получающихся при сгорании алюминия в среде аргона, включает в себя также кластеры Al_2O_3 . Общая система уравнения реакции будет выглядеть как:

где последние 3 строки – это кластеры размера 7, 10 и до n -го размера, т.е. размерный ряд кластеров представлен рядом Фибоначчи. Подробно об этом было изложено в работе [8]. Агломераты малых размеров в расчете не учитываются, что позволяет избежать необходимости иметь начальные данные по термодинамическим параметрам субоксидов алюминия в газовой фазе, тогда как крупные кластеры рассчитываются по капельной модели [9]. Данные, полученные ранее, показывают, что вклад малых агломератов (димеров и тримеров) очень мал, а сверхкритическими кластерами для начала момента спонтанной конденсации являются кластеры размеров от 10 и более частиц. Это все позволило исключить малые агломераты из расчетов [10].

Для системы (1) применяется метод расчета равновесного состава смеси [8, 11], согласно которому в системе три исходных компонента (Al , O и Ar). К уравнению закона действующих масс:

$$\ln n_j - \sum_j a_{ij} \cdot \ln n_{A^{(i)}} + \ln K_j = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, l$$

добавляем уравнение сохранения вещества:

$$\ln \left(\sum_i a_{ij} \cdot n_j + n_{A^{(i)}} \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m,$$

где $n_{A^{(i)}}$ – концентрации исходных 3-х веществ; n_j – концентрации продуктов реакций; b_{iT} – условная доля компонента смеси, берется с учетом изменения массовой доли оксида после начала спонтанной конденсации.

Концентрации веществ в задаче условно принимаются равными парциальным давлениям, т.е. все $n_i = p_i$ и при этом массу M_T выбрать таким образом, что для числа молей газовой фазы N выполняется равенство $p = N$.

Константы равновесия для стандартных веществ, например:

$$\ln K_{Al_2O} = \frac{2 \cdot S_{Al} + 1 \cdot S_O - S_{Al_2O}}{R_0} - \frac{2 \cdot I_{Al} + 1 \cdot I_O - I_{Al_2O}}{R_0 T}.$$

Константа равновесия кластеров оксида алюминия вычисляется согласно капельной модели [9], где химический потенциал капли: $\varphi_g = g(I_{жс}^0 - TS_{жс}^0) + 4\sigma$.

Для границы газ-жидкость предлагается формула [10]:

$$\sigma(T) = \left(\frac{(z - k_g) \cdot \mu_m}{z} \frac{\Delta H_{конд}(T) - R_0 T}{N_A} - \frac{1}{k} \cdot \frac{p^2}{\pi \varepsilon_0 \cdot (2r_l)^3} \right) \cdot \frac{1}{\pi \cdot r_l^2}, \quad (2)$$

где k_g – среднее число недостающих связей у молекулы на поверхности кластера; z – координационное число для оксида алюминия оно принято равным 8 [12]; ΔH – теплота фазового перехода. В данном случае она находится как разность энтальпий газовой и конденсированной фаз, а данные по газовой фазе оксида алюминия Al_2O_3 берутся из справочника [13].

Равновесный состав продуктов сгорания рассчитывается для системы (1) с учетом к-фазы, т.е. Al_2O_3 берется в конденсированном виде без учета кластеров.

В таблице представлен состав продуктов сгорания в парциальных давлениях для равновесного и неравновесного состояния при температуре 3964 К (точка начала конденсации).

Таблица

Парциальные давления продуктов сгорания

Вещество	Давление, бар Неравновесное состояние	Давление, бар Равновесное с к-фазой	Разность между давлениями, бар
AlO	0,6427	0,2496	0,3931
AlO ₂	0,01545	0,003037	0,0124
Al ₂ O	0,39648	0,118214	0,2783
O ₂	0,31237	0,07998	0,2324
Al ₂ O ₂	0,05069	0,007649	0,049
O	0,77014	0,389738	0,3804
ΣP	4,532	3,157	

Исходя из разностей парциальных давлений в равновесном и неравновесном состояниях можно сделать вывод, что основной поток массы для образования кластеров Al_2O_3 , а также их роста будет осуществляться за счет двух реакций, которые будут вносить наиболее ощутимый вклад:

Разница в парциальных давлениях остальных компонентов незначительна, следовательно, ощутимого роста массы полного оксида за счет их слияния не будет.

РАСЧЕТ ПОТОКА НАСЫЩЕННОГО ГАЗА ПО СОПЛУ С УЧЕТОМ АГЛОМЕРАТОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Расчет насыщенного газового потока по соплу будем считать, условно разделяя его на два этапа. Первый этап, до момента образования сверхкритического кластера в достаточном количестве ($N = 10^{14} \text{ м}^{-3}$), чтобы началось спонтанное образование капель оксида алюминия. Второй этап, в котором образование новых агломератов оксида не происходит, а идет спонтанный рост существующих за счет реакций (3).

Первый этап включает в себя решение системы следующих уравнений:

- для числа (концентрации) сверхкритических кластеров

$$\frac{dN}{dt} = I_g; \quad (4)$$

- для массы сверхкритических кластеров

$$\frac{dm}{dt} = 0; \quad (5)$$

- для плотности газовой фазы

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{M^2}{M^2 - 1} \cdot \frac{\rho}{F(x)} \cdot \frac{dF}{dx} \cdot V - I_g \cdot g_{cr} \cdot m_1; \quad (6)$$

- для температуры потока

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{(k-1)M^2}{M^2 - 1} \cdot \frac{T}{F(x)} \cdot \frac{dF}{dx} \cdot V + I_g \cdot g_{cr} \cdot m_1 \cdot \frac{\Delta H_{cond}}{\rho_0 C_V} \cdot \frac{k_{sv}}{z}; \quad (7)$$

- для скорости потока

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{M^2 - 1} \cdot \frac{V}{F(x)} \cdot \frac{dF}{dx} \cdot V; \quad (8)$$

- для текущей координаты сопла

$$\frac{dx}{dt} = V; \quad (9)$$

- для изменения массовой доли оксидов

$$\frac{dG}{dt} = 0, \quad (10)$$

где $I_g = K_k \cdot n_{g-1} \cdot n_{g-2}$ – скорость образования сверхкритических кластеров [6, 12]; n_{g-1} , n_{g-2} – концентрации докритических кластеров, при коагуляции которых образуется сверхкритический кластер; K_k – постоянная скорости коагуляции; g_{cr} – число частиц в сверхкритическом кластере; m – масса кластера, которая после образования достаточного количества сверхкритических кластеров и при начале их роста может быть принята равной массе сверхкритического кластера $m_0 = m_1 \cdot g_{cr}$, или с учетом постепенного накопления сверхкритических кластеров возможно разных размеров, например, при быстром охлаждении (течения в сверхзвуковых соплах) – $m_0 = (\rho_0 - \rho)/N$, $m_1 = \frac{\mu_1}{1000 \cdot N_A}$ – масса

моночастицы газа, кг; μ_1 – молярная масса моногаза, г/моль.

Второй этап включает в себя следующие уравнения:

- для числа (концентрации) сверхкритических кластеров

$$\frac{dN}{dt} = 0; \quad (11)$$

- для массы сверхкритических кластеров (рост в условиях свободномолекулярного режима [13])

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \cdot r_{cr}^2 \left[\left(\frac{p_1 - p_{1s}}{\sqrt{2\pi \frac{R_0}{\mu_{1-1}} T}} + \frac{p_1 - p_{1s}}{\sqrt{2\pi \frac{R_0}{\mu_{1-2}} T}} \right) + \left(\frac{p_2 - p_{2s}}{\sqrt{2\pi \frac{R_0}{\mu_{2-1}} T}} + \frac{p_2 - p_{2s}}{\sqrt{2\pi \frac{R_0}{\mu_{2-2}} T}} \right) \right],$$

$$r_{cr} = r_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m}{m_1}}; \quad (12)$$

- для плотности газовой фазы

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{M^2}{M^2 - 1} \cdot \frac{\rho}{F(x)} \cdot \frac{dF}{dx} \cdot V - N \cdot \frac{dm}{dt}; \quad (13)$$

- для температуры потока

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{(k-1)M^2}{M^2 - 1} \cdot \frac{T}{F(x)} \cdot \frac{dF}{dx} \cdot V + N \frac{dm}{dt} \cdot \frac{\Delta H_{cond}}{\rho_0 C_V}; \quad (14)$$

- для изменения массовой доли оксидов

$$\frac{dG}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{dm}{dt}, \quad (15)$$

где в уравнении массы (12) p_1 и p_{1s} – значения парциальных давлений неравновесного и равновесного составов того вещества из продуктов 1-й реакции (3), чье изменение в давлении окажется наименьшим, как определено в первом разделе, аналогично p_2 и p_{2s} – для 2-й реакции (3); μ_{1-1} и μ_{1-2} – молярные массы продуктов 1-й реакции (3); μ_{2-1} и μ_{2-2} – молярные массы продуктов 2-й реакции соответственно (3).

Равновесная теплоемкость C_v в формулах (7) и (14), учитывающая изменение химического и фазового состава в зависимости от температуры среды, представляет собой разность теплоемкости при постоянном давлении и газовой постоянной:

$$C_v = \frac{\sum_q n_q \cdot C_{pq}}{p\mu} - R. \quad (16)$$

Уравнения для скорости (8) и текущей координаты сопла (9) остаются неизменными.

Во всех уравнениях $F(x)$ – площадь поперечного сечения сверхкритической части сопла (для конического сопла представляет собой линейную функцию от x). В связи с тем, что образование агломератов оксида алюминия приводит к уменьшению массовой доли оксидов относительно аргона, то на каждом шаге на обоих этапах помимо пересчета равновесного и неравновесного составов, необходимо еще и учитывать изменение массовой доли оксидов относительно аргона, в связи с чем и вводится в систему уравнение (15).

На рис. 1 – 5 представлены графики изменения температуры и радиуса оксида алюминия, а также изменения парциальных давлений окислителя и субоксидов алюминия в газовой фазе. Расчеты проведены для конического сопла с диаметром критического сечения 0,02 м и углом полураствора конуса $\alpha = 5,71$ градуса ($\text{tg } \alpha = 0,1$). В критическом сечении сопла задавались температура 4100 К, плотность газовой смеси 0,6 кг/м³, массовая доля аргона – 0,5.

Рис. 1. Температура и радиус частиц оксида алюминия

Из рис. 2 – 5 видно, что с ростом частиц оксида алюминия парциальные давления субоксидов алюминия и окислительных компонентов смеси приближаются к своим равновесным значениям. А диаметр частиц оксида (рис. 1) приближается к 0,2 мкм, что качественно совпадает с экспериментальными данными по образованию оксида при горении алюминия [1, 2].

Рис. 2. Парциальные давления (бар) АЮ (равновесное и неравновесное)

Рис. 3. Парциальные давления (бар) атомарного кислорода (равновесное и неравновесное)

Рис. 4. Парциальные давления Al_2O (равновесное и неравновесное)

Рис. 5. Парциальные давления (бар) кислорода (равновесное и неравновесное)

Также выделение тепла при конденсации оксида алюминия приводит к локальному повышению давления в сопле (рис. 6).

Рис. 6. Давление в потоке (полное и без учета аргона)

Публикация подготовлена в рамках работ по проекту 13.06.01/18КМА, реализуемому на основании Приказа ректора ИжГТУ имени М.Т. Калашникова от 29 декабря 2018 г. № 1493.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. 294 с.
2. Малинин В. И. Внутрикамерные процессы в установках на порошкообразных металлических горючих. Екатеринбург-Пермь: УрО РАН, 2006. 262 с.
3. Бекстед М. В., Лианг У., Паддупаккам К. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (Обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 15-33.
4. Savel'ev A. M., Starik A. M. The formation of $(Al_2O_3)_n$ clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels: Numerical analysis // Combustion and Flame, 2018, vol. 196, pp. 223-236.
5. Сандарам Д., Янг В., Зарко В. Е. Горение наночастиц алюминия (Обзор) // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 2. С. 37-63.
6. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 7. С. 664-705.
7. Гидаспов В. Ю., Пирумов У. Г., Иванов И. Э., Северина Н. С. Модели образования наночастиц в потоках газа: Учебно-методический комплекс. Калуга, Москва: Изд-во «Эйдос», 2011. 214 с.
8. Корепанов М. А., Груздь С. А. Моделирование течений с гомогенной конденсацией // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17, № 1. С. 55-63.
9. Корепанов М. А., Груздь С. А. Моделирование гомогенной конденсации с учетом квазиравновесной концентрации малых агломератов // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 1. С. 63-67.
10. Корепанов М. А., Груздь С. А. Математическое моделирование турбулентных течений с гомогенной конденсацией в сверхзвуковых соплах // Химическая физика и мезоскопия. 2016. Т. 18, № 3. С. 370-380.
11. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П. Теория ракетных двигателей : учебное пособие для авиационных и машиностроительных вузов / под ред. В.Е. Алемасова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1969. 548 с.

12. Корепанов М. А. Поверхностное натяжение жидкого оксида алюминия // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15, № 1. С. 083-090.

13. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В четырех томах. Том 1. Книга 2. 3-е изд., перераб. и расширен. М.: Наука, 1978. 328 с.

MATHEMATICAL MODELING OF HOMOGENOUS CONDENSATION OF ALUMINA IN ARGON ENVIRONMENT

^{1,2}Korepanov M. A., ²Gruzd' S. A., ²Chukavina A. A.

¹ Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

² Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The flow of saturated vapors of a mixture of aluminum, oxygen and argon in a supersonic nozzle is considered. The reactions of combining suboxides are determined, which constitute the bulk of the alumina clusters formed during condensation. A numerical simulation of a flow in a supersonic nozzle in a one-dimensional formulation was done. The obtained data on the quantitative composition of the formed combustion products, including alumina clusters, also have calculated data on the growth of the radius of critical oxide nuclei and the temperature of the mixture along the length of the nozzle. A significant change in the flow parameters in the nozzle is shown, which is caused by the heat generated during condensation. The results obtained are in qualitative agreement with the known experimental data on the size of particles formed during the homogeneous condensation of aluminum oxide.

KEYWORDS: homogenous condensation, supersonic nozzle, alumina, aluminum suboxides.

REFERENCES

1. Pokhil P. F., Belyaev A. F., Frolov Yu. V., Logachev V. S., Korotkov A. I. *Gorenie poroshkoobraznykh metallov v aktivnykh sredakh* [Combustion of powdered metals in active media]. Moscow: Nauka Publ., 1972. 294 p.
2. Malinin V. I. *Vnutrikamernye protsessy v ustanovkakh na poroshkoobraznykh metallicheskiykh goryuchikh* [Intra-chamber processes in installations on powdered metallic combustible]. Ekaterinburg-Perm: UrO RAN Publ., 2006. 262 p.
3. Beksted M. V., Liang U., Padduppakkam K. V. Matematicheskoe modelirovanie gorenija odinochnoy alyuminievoy chastitsy (Obzor) [Mathematical modeling of the combustion of a single aluminum particle (review)]. *Fizika gorenija i vzryva* [Combustion, Explosion, and Shock Waves], 2005, vol. 41, no. 6, pp. 15-33.
4. Savel'ev A. M., Starik A. M. The formation of $(Al_2O_3)_n$ clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels: Numerical analysis. *Combustion and Flame*, 2018, vol. 196, pp. 223-236. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.06.017>
5. Sundaram D. S., Yang V., Zarko V. E. Combustion of Nano Aluminum Particles (Review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, vol. 51, iss. 2, pp. 173-196. <http://dx.doi.org/10.1134/S0010508215020045>
6. Anisimov M. P. Nucleation: Theory and experiment. *Russian Chemical Reviews*, 2003, vol. 72, no. 7, pp. 591-628. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000761>
7. Gidasov V. Yu., Pirumov U. G., Ivanov I. E., Severina N. S. *Modeli obrazovaniya nanochastits v potokakh gaza: Uchebno-metodicheskiy kompleks* [Models of nanoparticle formation in gas streams: Educational and methodical complex]. Kaluga, Moscow: Eydos Publ., 2011. 214 p.
8. Korepanov M. A., Gruzd' S. A. Modelirovanie techeniy s gomogennoy kondensatsiey [Mathematical modeling of flow with homogeneous condensation]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 1, pp. 55-63.
9. Korepanov M. A., Gruzd' S. A. Modelirovanie gomogennoy kondensatsii s uchetom kvaziravnovesnoy kontsentratsii malykh aglomeratov [Modeling homogeneous condensation considering the quasiequilibrium concentration of small agglomerates]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 1, pp. 63-67.
10. Korepanov M. A., Gruzd' S. A. Matematicheskoe modelirovanie turbulentnykh techeniy s gomogennoy kondensatsiey v sverkhzvukovykh soplakh [Mathematical modeling of turbulent flows with homogeneous condensation in supersonic nozzles]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 3, pp. 370-380.
11. Alemasov V. E., Dregalin A. F., Tishin A. P. *Teoriya raketnykh dvigateley : uchebnoe posobie dlya aviatsionnykh i mashinostroitel'nykh vuzov* [Theory of rocket engines: a training manual for aviation and engineering universities]. Pod red. V.E. Alemasova. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1969. 548 p.
12. Korepanov M. A. Poverkhnostnoye ntyazhenie zhidkogo oksida alyuminiya [Surface tension of liquid alumina]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2013, T. 15, no. 1, pp. 083-090.
13. Gurvich L. V., Veyts I. V., Medvedev V. A. i dr. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie: V chetyrekh tomakh. Tom 1. Kniga 2* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference: In four volumes. Volume 1. Book 2]. 3-e izd., pererab. i rasshiren. Moscow: Nauka Publ., 1978. 328 p.

Корепанов Михаил Александрович, доктор технических наук, доцент, УдмФИЦ УрО РАН, заведующий кафедрой «Ракетная техника» ИжГТУ имени М.Т.Калашникова, e-mail: kma@udman.ru

Груздь Светлана Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Высшая математика», ИжГТУ имени М.Т.Калашникова

Чукавина Анна Андреевна, аспирант, ИжГТУ имени М.Т.Калашникова