

## **КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПАР-ЖИДКОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ**

### **АННОТАЦИЯ**

Комплексный подход к моделированию кинетики фазового перехода пар-жидкость многокомпонентной реагирующей системы представлен на примере решения задачи об образовании конденсационного аэрозоля в остывающем облаке продуктов взрыва. На первой стадии решения (термодинамической) проведено исследование свойств продуктов при понижении их температуры в предположении термодинамического равновесия. Необходимость подобного исследования связана со сложностью рассматриваемой системы. В том числе с невозможностью указать заранее, какие вещества и в каком температурном интервале переходят в конденсированную фазу. Результаты термодинамического исследования позволили сформулировать модель образования конденсированной фазы и на второй стадии (кинетической) рассмотреть кинетику процесса фазового перехода и его влияние на концентрацию электронов и ионов в облаке продуктов взрыва.

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Как следует из анализа литературы, в большинстве работ при численном моделировании физико-химических процессов используется либо кинетическое приближение, либо приближение термодинамического равновесия. В то же время моделирование кинетики фазового перехода пар-жидкость в объеме материнской фазы (объемной конденсации) в случае многокомпонентной реагирующей системы требует применения комплексного подхода, сочетающего возможности физико-химической кинетики и химической термодинамики. В подобных системах анализу процесса объемной конденсации должен предшествовать анализ состава в предположении термодинамического равновесия. Необходимость подобного исследования связана с невозможностью указать заранее, какие вещества и в каком температурном интервале переходят в конденсированную фазу. С учетом соотношения характерных времен процессов фазовых и химических превращений результаты предварительных расчетов позволяют сформулировать модель образования конденсированной фазы и рассмотреть кинетику процесса фазового перехода в многокомпонентной реагирующей системе. В том числе при наличии веществ, для которых конденсация паров происходит при температурах, не слишком малых по отношению к работе выхода электронов. В этих условиях образование конденсационного аэрозоля будет сопровождаться заметной термической эмиссией

электронов с зародышей и капель, что приведет к взаимодействию процессов термической эмиссии электронов и объемной конденсации с образованием аэрозольной плазмы. Именно такая ситуация, как показано в работе, реализуется в облаке продуктов приземного взрыва - природного или техногенного происхождения. В данной работе влияние процесса объемной конденсации на концентрацию электронов и ионов устанавливалось путем сравнения концентраций электронов, вычисленных с учетом и без учета процесса термоэлектронной эмиссии каплями аэрозоля.

### **2. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАКЕ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА**

#### **2.1. Состав продуктов взрыва в состоянии термодинамического равновесия**

Состав продуктов взрыва в состоянии термодинамического равновесия рассчитывался путем численного решения системы уравнений химического и фазового равновесия. Для замкнутой системы эти уравнения следуют из условий минимума одного из термодинамических потенциалов системы с учетом связей, определяемых постоянством массы системы [1]. Решение системы уравнений химического равновесия проводилось с использованием разработанного в ОАО «ЭНИИ» программного комплекса ТЕТРАН [1]. В облаке продуктов взрыва все вещества образуются при высокой температуре из грунта и воздуха. Для рассмотренного в работе примера соотношение по массе между грунтом и воздухом было выбрано 1:3. Исходный состав грунта в мас.% составлял: SiO<sub>2</sub> - 38; MgO - 48; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 14. Согласно результатам термодинамического анализа (рис. 1, 2) конденсат состоит в основном из оксидов магния, железа и кремния с преобладающим содержанием MgO; конденсирующиеся вещества в газовой фазе представлены металлами (атомы магния и железа), а также оксидами магния, кремния и железа. Следует отметить, что при понижении температуры происходит не только уход оксидов металлов из газовой фазы в конденсат. Одновременно наблюдается и образование оксидов в газовой фазе из атомов металлов и кислорода. Как выяснилось, учет этого обстоятельства оказался существенным для кинетики процесса объемной конденсации. Для выяснения того, какое из представленных в конденсате веществ будет конденсироваться первым, проведены дополнительные расчеты в однофазном приближении (с заморозкой конденсации). Результаты представлены на рис. 3.

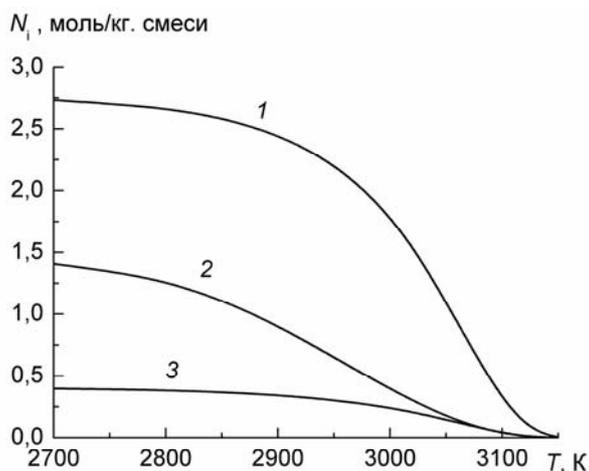


Рис. 1. Температурная зависимость чисел молей компонентов в конденсате: 1 - MgO, 2 - SiO<sub>2</sub>, 3 - FeO

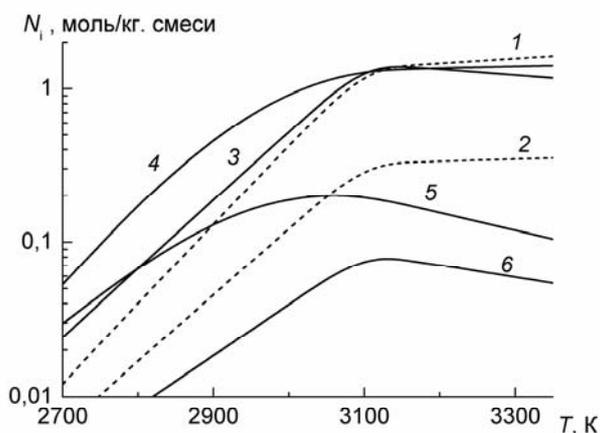


Рис. 2. Температурная зависимость чисел молей металлов (штриховые кривые) и оксидов металлов (сплошные кривые) в газовой фазе: 1 - Mg, 2 - Fe, 3 - MgO, 4 - SiO, 5 - SiO<sub>2</sub>, 6 - FeO.

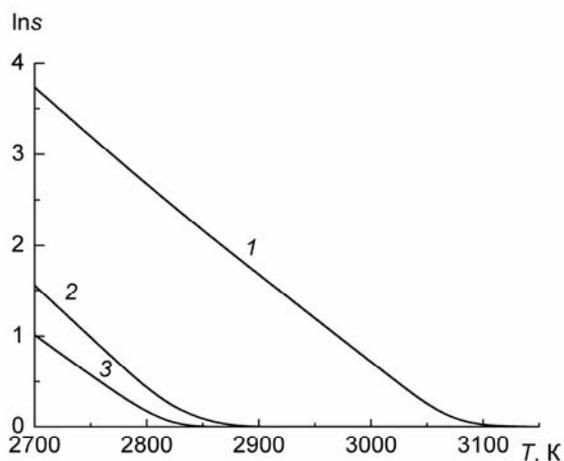


Рис. 3. Зависимость от температуры логарифмов степени пересыщения компонентов: 1 - MgO, 2 - SiO, 3 - FeO

Выяснилось, что при  $T < 3100\text{K}$  степень пересыщения паров оксида магния существенно выше соответствующих значений для оксидов кремния и железа. Данное обстоятельство в совокупности с выявленным ранее фактом преобладания оксида магния как в конденсате, так и в газовой фазе (среди конденсирующихся компонентов) определило в данной работе выбор схемы протекания процесса конденсации для последующего анализа кинетики этого процесса. Согласно выбранной схеме при охлаждении продуктов взрыва происходит объемная конденсация паров MgO с последующей конденсацией на образующихся каплях паров SiO и FeO. Важным элементом схемы является учет наряду с конденсацией паров их образования в газовой фазе из атомов металлов и кислорода.

## 2.2. Кинетика конденсации вещества в облаке

Согласно литературным данным, представленным в [2], на стадии охлаждения давление в облаке продуктов взрыва может быть принято постоянным и равным атмосферному, скорость снижения температуры также может быть принята постоянной, а сам процесс конденсации в центральной части облака можно считать протекающим в пространственно-однородной среде. Указанные обстоятельства позволили использовать для расчета процесса объемной конденсации систему моментных уравнений [3] независимо от газодинамических уравнений. На основе вариантных расчетов рассмотрено влияние на процесс объемной конденсации различных факторов. Среди них - ионная нуклеация, коагуляция капель, запыленность продуктов взрыва, а также влияние величины коэффициента конденсации и температуры капель. Ионная нуклеация учитывалась в соответствии с методикой, использованной при расчете конденсации паров железа в облаке продуктов взрыва метеорита [4]. Неиспарившиеся частицы грунта (в дальнейшем макрокапли) считались монодисперсными, а их состав совпадающим с составом капель конденсационного аэрозоля. Для учета гетерогенной конденсации пара на макрокаплях также был применен моментный метод [3]. С этой целью система моментных уравнений для гомогенной конденсации была дополнена системой моментных уравнений для макрокапель, отличающейся отсутствием нуклеационного слагаемого для нулевого момента и наличием ненулевых начальных условий для моментов функции распределения макрокапель. Варианты параметров макрокапель, учитывавшихся при проведении расчетов, представлены в таблице 1. Конденсационный рост макрокапель происходит в промежуточном (по числу Кнудсена) режиме, по этой причине скорость конденсации на макрокаплях рассчитывалась с помощью интерполяционной формулы Фукса [3]. Кроме того, с учетом соотношения характерных времен газофазной реакции и процесса конденсации образование оксида магния из атомов магния и кислорода в газовой фазе при понижении температуры учитывалось в приближении термодинамического равновесия.

Таблица 1. Свойства неспарившихся частиц грунта (макрокапель)

Вариант	Параметр			
	$\rho_m$ , кг/м <sup>3</sup>	$r_m$ , мкм	$n_m$ , м <sup>-3</sup>	$n_m r_m$ , м/м <sup>3</sup>
1	1.5	10	10 <sup>11</sup>	10 <sup>6</sup>
2	0.15	10	10 <sup>10</sup>	10 <sup>5</sup>
3	0.015	10	10 <sup>9</sup>	10 <sup>4</sup>
4	1.5	100	10 <sup>8</sup>	10 <sup>4</sup>
5	0.15	100	10 <sup>7</sup>	10 <sup>3</sup>
6	0.015	100	10 <sup>6</sup>	10 <sup>2</sup>

Как показали полученные результаты, с качественной точки зрения картина образования конденсационного аэрозоля в рассматриваемой системе остается неизменной для всех вариантов расчета. В частности, проявление повторных скачков конденсации, связанное с образованием новых порций пара в газовой фазе параллельно с его расходом при заданном темпе охлаждения. Наиболее чувствительной характеристикой конденсационного аэрозоля к изменению различных факторов является числовая плотность капель (нулевой момент функции распределения). Чувствительность первого момента функции распределения существенно ниже, а результаты для третьего момента отличаются незначительно. В частности, вариация величины константы скорости коагуляции от номинального значения, характерного для незаряженных капель, до нулевого значения, предполагающего значительную величину заряда капель, дала следующие результаты: изменение числовой плотности капель на четыре десятичных порядка, изменение первого момента функции распределения - примерно на порядок (рис. 4, см. ниже), изменение третьего момента функции распределения - на проценты.

### 2.3. Ионизация конденсационного аэрозоля

Как показали проведенные в работе оценки, принятая на основе литературных данных скорость охлаждения продуктов взрыва ( $\sim 10^2$  К/с), примерно на три порядка ниже скорости изменения заряда капли вследствие термической эмиссии электронов. С учетом этого для описания ионизации конденсационного аэрозоля и газа использовалось приближение термодинамического равновесия. При учете ионизации газовых компонентов в уравнениях химического равновесия следует рассматривать в качестве неизвестных числа молей ионов и электронов. При расчете термической ионизации капель наличие информации о концентрации и среднем размере капель конденсационного аэрозоля позволяет воспользоваться уравнениями химического и ионизационного равновесия [1] при учете лишь газовой фазы. При этом капли рассматриваются как большие молекулы, в результате чего в системе уравнений химического и ионизационного равнове-

сия изменяется лишь вид уравнения закона сохранения заряда:

$$n_e - n_d \sigma^2 \ln \frac{K_a}{n_e} + \sum_{i \neq e} \Phi_{ie} n_i = 0, \quad (1)$$

остальные уравнения для расчета концентраций всех компонентов, включая электроны, остаются неизменными. Здесь

$$\sigma^2 = r_d k T / e^2, \quad K_a = 2(2\pi m_e k T / h^2)^{3/2} \exp(-\phi / k T),$$

$\Phi_{ie}$  – элементы матрицы стехиометрических коэффициентов реакций образования ионизованных газовых компонент,  $n_i$  – концентрация ионов сорта  $i$ ,  $m_e$  – масса электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $\phi$  – работа выхода электрона со сферической частицы. Второе слагаемое в уравнении (1) связывает концентрацию эмитируемых электронов с концентрацией и размером капель. При этом определяющей характеристикой конденсационного аэрозоля в отношении процесса термической эмиссии электронов каплями является первый момент функции распределения, т.е. концентрация электронов, эмитируемых каплями, пропорциональна величине  $n_d r_d$ . Результаты расчета этой величины представлены на рис. 4.

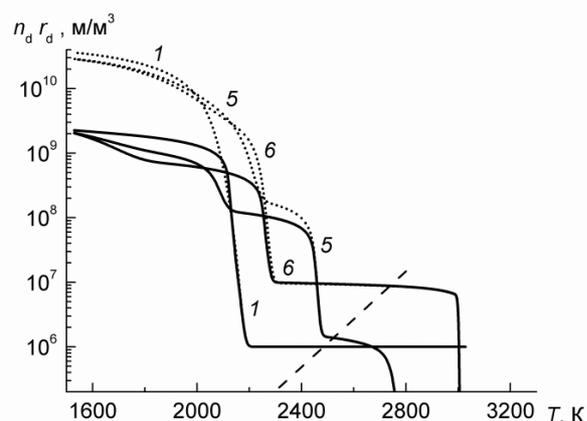


Рис. 4. Зависимость от температуры параметра  $n_d r_d$ , рассчитанного с учетом запыленности продуктов взрыва, с учетом (сплошные кривые) и без учета (пунктир) коагуляции капель. Цифры у кривых соответствуют номеру варианта по таблице 1. Штриховая линия указывает границу влияния запыленности продуктов взрыва с точностью 1%

Как показали проведенные исследования, вследствие взаимодействия процессов объемной конденсации и термической эмиссии электронов каплями аэрозоля наблюдается немонотонная температурная зависимость концентрации электронов (см. рис. 5) с наличием минимума и максимума и существенное - на несколько порядков величины - превышение концентрации электронов над соответствующим значением, вычисленным без учета термической эмиссии. Низкотемпературная граница указанного явления составляет примерно 1600К. При более низких температурах концентрация отрицательных

молекулярных ионов (в основном, диоксида азота) значительно превышает концентрацию термически эмиттируемых электронов.

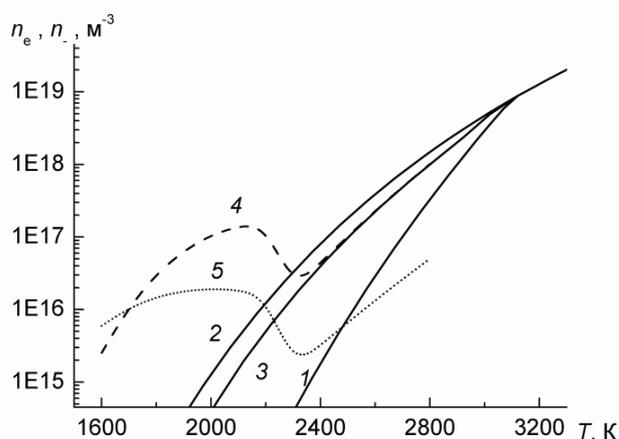


Рис. 5. Зависимость от температуры концентрации электронов (кривые 1-4) и отрицательных ионов (кривая 5) в продуктах взрыва: 1- в случае двухфазного термодинамического равновесия; 2 – в случае однофазного термодинамического равновесия в газовой фазе при замороженной конденсации; 3- с учетом кинетики процесса конденсации, но без учета термической эмиссии электронов каплями; 4, 5 - с учетом кинетики процесса конденсации и влияния термической эмиссии

Качественный характер полученной температурной зависимости концентрации электронов коррелирует с аналогичной экспериментальной зависимостью, полученной при рассмотрении горения частиц металлизированного кокса [5]. Как показано в работе, отмеченные при анализе рис. 5 эффекты (представлены результаты для варианта 6 табл. 1), имеют место независимо от вариации в широких пределах параметров запыленности потока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного подхода, сочетающего возможности физической кинетики и химической термодинамики, проанализировано взаимодействие процессов объемной конденсации и термической эмиссии электронов каплями в многокомпонентной реагирующей системе на примере продуктов приземного взрыва. Установлено конденсирующееся вещество и выбрана схема протекания процесса объемной конденсации.

Рассмотрено влияние различных факторов на процесс объемной конденсации в продуктах приземного взрыва. Среди них — ионная нуклеация, коагуляция каплей, запыленность продуктов взрыва. Во всех рассмотренных вариантах расчета получены повторные скачки конденсации, связанные с образованием новых порций пара в газовой фазе параллельно с его расходом в процессе конденсации.

Показано, что в температурной области образования конденсационного аэрозоля наблюдается немонотонная зависимость концентрации электронов от температуры с наличием минимума и максимума и существенное (на несколько порядков) превышение концентрации электронов над соответствующим значением, вычисленным без учета термической эмиссии. Выявлена низкотемпературная граница указанного явления, связанная с образованием отрицательных молекулярных ионов.

Полученные результаты могут быть использованы для создания специальных рабочих тел, обладающих достаточно высокой электропроводностью при относительно невысоких температурах. В том числе, для МГД генераторов электрической энергии.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-01512)

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $h$  — постоянная Планка, Дж·с;
- $k$  — постоянная Больцмана, Дж/К;
- $K_a$  — константа равновесия реакции ионизации каплей,  $\text{м}^{-3}$ ;
- $m_e$  — масса электрона, кг;
- $n_i$  — концентрация ионов сорта  $i$ ,  $\text{м}^{-3}$ ;
- $n_d$  — числовая плотность каплей,  $\text{м}^{-3}$ ;
- $r_d$  — радиус капли, м;
- $\phi$  — работа выхода электрона со сферической частицы, Дж;
- $\Phi_{ie}$  — элемент матрицы стехиометрических коэффициентов реакций образования ионизованных газовых компонентов, безразмерный

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Термодинамические** и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив / Г.Я. Герасимов, Н.А. Жегульская, И.Б.Рождественский, Е.В. Самуйлов, Н.А.Шевелева // Математическое моделирование. 1998. Т.10. №8. С. 3-16.
2. **Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В.** Образование аэрозольной плазмы в процессе объемной конденсации в продуктах приземного взрыва // ТВТ. 2005. Т.43. №5. С. 666-676.
3. **Стернин Л.Е.** Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение. 1974. 212 с. 2.
4. **Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В.** Конденсационная релаксация пересыщенного пара в статических и динамических условиях // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 6(12). С. 1741.
4. **Райзер Ю.П.** О конденсации в облаке испаренного вещества, расширяющегося в пустоту // Докл. АН. 2004. Т. 397. №4. С. 501–506.
5. **Вишняков В.И., Драган Г.С., Маргащук С.В.** Межфазные взаимодействия в низкотемпературной плазме // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 98.