

УДК 536.46

М.І. Полетаєв, О.В. Флорко, А.Н. Золотко, С.В. Козицький<sup>1</sup>  
**Теплообмін субмікронних часток MgO в процесі  
високотемпературної конденсації**

*Інститут горіння та нетрадиційних технологій Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова,  
65026, Одеса, Україна, (0482) 633-633, vov@ictg.intes.odessa.ua  
<sup>1</sup>Державна морська академія, 65029, Одеса, Україна, (0482) 234-088*

На основі оптико-спектральних досліджень та модельних розрахунків визначені: механізм теплообміну субмікронних частинок MgO в зоні горіння окремих частинок Mg в процесі їх росту при зміні атмосферного тиску від  $10^4$  до  $10^5$  Па. Встановлено, що на початковій стадії теплообмін визначається механізмом зіткнень між молекулами газу з коефіцієнтом  $\alpha_E \approx 0,015-0,02$ , а в процесі росту та спаду тиску зростає роль випромінювання, яке стає визначальним на кінцевій стадії.

**Ключові слова:** MgO, високотемпературна конденсація.

*Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002*

## I. Вступ

Для отримання порошків оксидів металів використовується газодисперсний метод, який зводиться до горіння металів у газовому середовищі [1-2]. Так отримують MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO, ZnO та ряд інших нанопорошків оксидів металів. Важливим є з'ясування механізму утворення та росту частинок конденсованої фази (к-частинок) з метою управління їх розмірами. В роботі досліджується теплообмін субмікронних часток оксидів металів, які отримують вказаним методом, наприклад, горіння на повітрі частинок Mg. Тепло, що виділяється в процесі конденсації передається в оточуюче середовище за рахунок випромінювання або за рахунок зіткнення з молекулами газу. Оскільки фактор ефективності поглинання  $Q_a$  пропорційний радіусам субмікронних часток [3], то на початковій стадії росту к-фази теплообмін за рахунок випромінювання не суттєвий. Інтенсивність вільного молекулярного теплообміну частинок окислу визначається концентрацією молекул газу та коефіцієнтом акомодатії енергії  $\alpha_E$ . Згідно з даними роботи [4],  $\alpha_E$  значно менше одиниці та залежить від властивостей конденсованої та газової фаз і, як правило, істотно менше одиниці. Отже для дрібних частинок (наночастинок) сумарна швидкість теплообміну може бути значно меншою швидкості виділення тепла від конденсації. Це може призвести до розігріву частинок конденсованої фази та суттєвого зменшення швидкості конденсації, яка визначає час росту к-частинок  $\tau$  та її механізм. В роботі [5] наведена верхня оцінка  $\alpha_E < 1/600$  та перегрів конденсованої фази  $\Delta T = 500$  К ( $\Delta T$  –

різниця температур газу та конденсованої фази). На основі спектральних досліджень горіння магнію встановлено зв'язок  $\alpha_E$  з  $\Delta T$  [6]:  $\alpha_E = 0,5/\Delta T$ . Оскільки величина  $\Delta T$  є функцією розміру к-частинок, то мова йде про деякі ефективні значення  $\alpha_E$  та  $\Delta T$ . Достовірність приведених результатів вимагає експериментальної перевірки. Відсутність подібних даних стосовно значення  $\alpha_E$  для оксидів металів при температурах горіння ( $T \approx 3000$  К) і важливість процесів теплообміну в процесах зародження та росту к-фази з газової фази зумовили проведені дослідження, які виконані на прикладі горіння частинок Mg.

Метою даної роботи є з'ясування ролі радіації і теплопровідності в теплообміні субмікронних часток при різних тисках навколишнього середовища та визначення величини коефіцієнта акомодатії енергії при температурі горіння.

## II. Методика експерименту

Інтегральну світимість R конденсованої фази вимірювали згідно методики [7]. Дослідження проводились з одиночними частинками магнію радіусом  $r_0 = 2 - 2,5$  мкм при тисках P в інтервалі  $10^4 - 10^5$  Па. Час перебування частинки в зоні конденсації приймався за час росту частинки  $\tau$ . Величину  $\tau$  можна оцінити з рівняння балансу кількості к-частинок, яке для одновимірного стаціонарного випадку дає:

$$\frac{dN_k}{dt} s\xi = 2svN_k,$$

де  $N_k$  і  $dN_k/dt$  – концентрація і швидкість генерації к-частинок,  $s$  та  $\xi$  – площа та ширина зони конденсації,  $v$  – швидкість дрейфу частинок. З відкля:

$$\tau_3 = \frac{\xi}{v} = 2N_k / (dN_k / dt).$$

Швидкість генерації частинок  $dN_k/dt$  в зоні горіння визначали по методиці [8] за величиною струму насичення, який створювали заряджені к-продукти згорання Mg в полі плоского конденсатора. Це дозволяє визначити для випадку сферичного полум'я

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{4\pi r_k^2 \xi} \frac{dn_k}{dt},$$

де радіус зони горіння  $r_k$  пов'язаний з  $r_0$  співвідношенням [7]:

$$r_k = \frac{2r_0}{(P/10^5)^{1/3}}.$$

Концентрацію к-частинок можна визначити з виразу для енергії  $I$ , яку випромінює прозоре полум'я з одиниці об'єму в одиницю часу:

$$I = 6N_k \int_0^\infty I^2 f(l) R_b Q_b(l, T) dl, \quad (5)$$

оскільки к-частинки мають кубічну форму [9]. Тут  $R_b = \sigma T^4$  – світимість абсолютно чорного тіла,  $f(l)$  – функція розподілу частинок за розмірами, яка згідно результатів дисперсного аналізу, описується логарифмічним нормальним розподілом з коефіцієнтом кореляції 0,99:

$$f(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0 l}} \exp\left(-\frac{\ln(l/l_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (6)$$

$$l_0 = 0,075 \text{ мкм}; \sigma_0 = 0,35$$

Фактори ефективності поглинання  $Q_a$ , згідно закону Кірхгофа, приймалися рівними випромінювальній здатності к-частинок. Величина  $Q_a$  згідно з проведеними експериментами [10] для  $\lambda \cong 0,6 - 0,7$  мкм визначається виразом:

$$Q_a = bl \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) \quad (7)$$

$$\text{де } b = 1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}, E_1 = 37700 \text{ К}$$

Використовуючи зв'язок  $I$  з світимістю  $R$ :

$$I = 4R / \xi \quad (8)$$

та враховуючи (5-7) отримуємо:

$$N_k = \frac{2R \cdot \exp(E_1/T)}{3 \langle l^3 \rangle \sigma T^4 b \xi}. \quad (9)$$

Тоді з (2) та (3) отримуємо

$$\tau_3 = \frac{16\pi(2r_0)^2 \exp(E_1/T) R}{3(P/10^5)^{2/3} \langle l^3 \rangle \sigma T^4 b \cdot (dn_k/dt)}, \quad (9a)$$

де при розрахунках потрібно враховувати залежність температури від тиску [11]:

$$T = 2650 + 87 \ln(P/10^5). \quad (10)$$

Визначимо тепер долю випромінювання по відношенню до енергії, яка виділяється при

конденсації к-частинки до досягнення середнього розміру  $\langle l \rangle$

$$\eta_3 = I/W. \quad (11)$$

Величину  $I$  знаходимо за формулою (8), а за цей час в одиниці об'єму утворюється  $dN_k/dt$ , частинок і кожна з них випромінює енергію  $E = I/dN_k/dt$ , тому

$$\eta_3 = \frac{4K}{dN_k/dt a^3 \rho q_k \xi}, \quad (12)$$

тут  $\rho$  – густина MgO,  $q_1$  – питома теплота конденсації,  $a = \sqrt[3]{\langle l^3 \rangle}$  – середньо-кубічний розмір к-частинок, що з врахуванням (3) дає:

$$\eta_3 = \frac{16\pi R r_k^2}{\left(\frac{dn_k}{dt}\right) a^3 \rho q_k}. \quad (13)$$

### III. Результати експерименту та їх аналіз

В таблиці наведені експериментальні значення світимості ( $R$ ), швидкості генерації частинок  $\left(\frac{dn_k}{dt}\right)$ , та результати розрахунків за цими даними

$\tau_3$  і  $\eta_3$  в залежності від тиску  $P$  при якому відбувається горіння.

Зауважимо, що світимість  $R \sim P^{1,7}$ , тобто суттєво залежить від  $P$ . Тому потужність випромінювання  $N \sim R \cdot S \sim P^{1,7} \cdot P^{2/3} \sim P$ , оскільки  $S \sim r^2 \sim P^{2/3}$  згідно (4). Таким чином при  $P = 10^5$  Па  $\eta_3 \sim 30-40\%$ , при  $P = 10^4$  Па  $\eta_3 \sim 4\%$ , а при  $P = 3 \cdot 10^3$  Па, полум'я горіння Mg стає практично прозорим і не спостерігається зона горіння. При цьому час горіння частинок магнію слабо залежить від тиску [7], тобто теплота конденсації в об'ємі навколо частинки не відіграє суттєвої ролі в тепловому балансі в процесі її горіння. Це пов'язано з тим, що не менше 50% теплоти, що виділяється при конденсації випромінюється.

Розрахунки за формулою (10) показують, що при зменшенні  $P$  зростає  $\tau_3$ , за законом  $\tau_3 \sim P^{-1}$ . Цей результат пов'язаний з затягуванням початкової (ранньої) стадії росту к-частинок. Дійсно, пониження  $P$  зменшує ефективність молекулярної (яка пропорційна  $P$ ) та радіаційної (див. (10)) складових відтоку енергії від частинки. Експериментальні дані для  $\tau_3$  узгоджуються з розрахунковими  $\tau_p$  для всіх значень  $P$  крім  $10^4$  Па. Це зумовлене тим, що при такому тиску  $\xi = 0,7$  [11], а  $r_k \cong 0,9$ , тому наближення, яке використовується для отримання (1) не виконується. Зауважимо, що в той же час величина середньо кубічного розміру  $a$ , який визначає енергію, що виділяється в процесі конденсації, змінюється не суттєво при зміні тиску в інтервалі  $10^4-10^5$  Па.

Таблиця.

Залежність параметрів к-частинок що утворюються при горінні частинок Mg від тиску.

					Похиб. експ. %
P, Па	10 <sup>4</sup>	2·10 <sup>4</sup>	5·10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	
$\frac{dn_k}{dt}, c^{-1}$	10"	2·10"	4·10"	10 <sup>12</sup>	20-30
$\tau_e, c$	0,7	0,5	0,25	0,1	50-70
$\tau_p, c$	0,8	0,5	0,25	0,13	
$\eta_e$	0,5	0,8	0,7	0,5	30-40
$\eta_p$	0,7	0,7	0,65	0,6	
R, Вт/см <sup>2</sup>	0,14	0,7	3	9	10-15

Отримані дані по залежності  $\eta_p$  від P зрозумілі, бо випромінювання визначається значенням фактору ефективності поглинання та температурою, в той час як інтенсивність молекулярного теплообміну суттєво залежить від P. Значення  $\eta_p \geq 0,5$  вказує на визначальну роль випромінювання в тепловому балансі к-частинок. Таким чином на початковій (ранній) стадії росту к-частинок визначальним є кондуктивний теплообмін з газовими компонентами, а при достатньо низьких тисках частинки суттєво перегріваються, що зумовлює зменшення швидкості конденсації і росту к-частинок, а тому полум'я стає прозорим.

#### IV. Моделювання росту к-частинок

Чисельне моделювання теплового балансу в процесі росту к-частинок виконали шляхом розв'язку системи диференціальних рівнянь: теплового балансу для частинок розміром l

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{cl} q_k^1 \left( 1 - F \cdot \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \right) - \frac{D(T - T_r)}{1} - B \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) \cdot T^4, \quad (14)$$

та динаміки росту к-частинок:

$$\frac{dl}{dt} = A \left( 1 - F \cdot \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \right), \quad (15)$$

де  $A = \frac{3\alpha_k}{2\rho} \langle v \rangle \cdot m_0 N(0)$ ;  $D = \frac{3}{2\rho c} \alpha_E \langle v \rangle N_0 \frac{i}{2} k$ ,

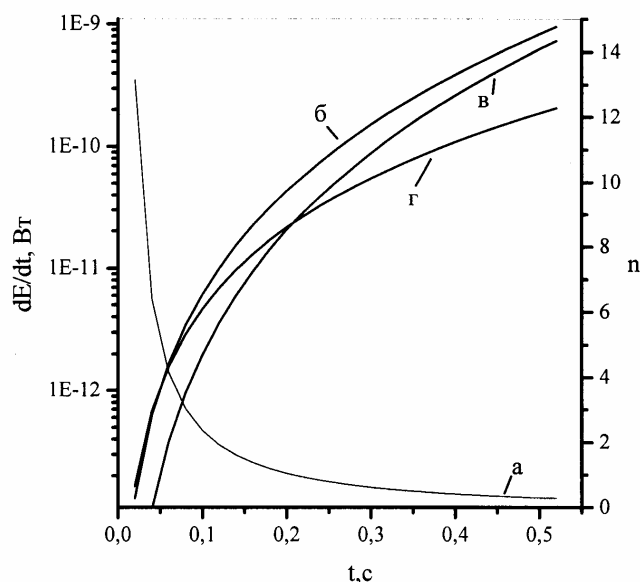
$B = \frac{3b\sigma}{\rho c}$ ,  $\alpha_k = 0,05$  – коефіцієнт конденсації [11];

c – питома теплоємність Mg;  $q_k^1$  – теплота конденсації в розрахунку на одну молекулу;  $\langle v \rangle$  –

середня швидкість теплового руху молекул;  $N(0)$  – конденсація молекул MgO [11];  $F = N_\infty / N_0$ ,  $N_\infty$  – множник який визначає температурну залежність рівноважної концентрації молекул MgO;  $N_0$  – концентрація молекул газового компонента; i – число ступенів вільності молекул, які приймають участь в теплообміні;  $\sigma$  – постійна Стефана-Больцмана, E – теплота випаровування;  $T_r$  – температура газу.

Оскільки, час горіння частинки MgO  $T_r \sim 10-20$  с, а час росту к-частинок  $\tau_p = 0,1-1$  с, при розрахунках вважали, що концентрації молекул газу MgO, температура  $T_r$  в процесі росту к-частинок не змінюється. Система рівнянь (14)-(15) розв'язувалась чисельно. Початковий розмір частки приймався рівним  $r_{min} = 6 \cdot 10^{-4}$  мкм, а її початкова температура рівною газової (11). Зауважимо, що збільшення  $r_{min}$  на порядок приводить до скорочення  $\tau_p$  лише на 10 %, тому величина  $r_{min}$  не принципова. Дані по концентрації молекул MgO брали з роботи [11] і розрахунки проводили при різних значеннях P (від  $10^3$  до  $10^5$  Па) та  $\alpha$  (від  $5 \cdot 10^3$  до 0,5). Найкращі співпадання розрахункових значень  $\tau_p$  і  $\eta_p$  з експериментальними отримані, коли  $\alpha_E \approx 0,015 \div 0,02$ . Отримати більш точне значення не доцільно, враховуючи похибки експерименту. Розрахунки закінчували, коли розмір частинок досягав середньо кубічного розміру, відомого з результатів експерименту.

На рисунку наведена часова залежності теплового балансу к-частинок при  $P = 2 \cdot 10^4$  Па. Аналогічний вигляд мають криві при інших значеннях тиску. Як видно з графіка (крива а) на ранній стадії росту роль випромінювання в тепловому балансі не суттєва, а з часом цей механізм стає вагомим. Криві б, в, г на рисунку дають залежність від часу потужностей, які виділяються за



**Рис.** Зміна з часом теплового балансу к-частинки: а – відношення потужностей ( $n$ ), які втрачає частинка за рахунок зіткнень з молекулами газу та за рахунок випромінювання; потужність  $\{dE/dt\}$ , яка виділяється при конденсації (б), втрати потужностей за рахунок зіткнень (в) та випромінювання (г).

рахунок різних процесів та ілюструють в кількісній мірі наведені оцінки.

## V. Висновки

Проведені оптико-спектральні дослідження та модельні розрахунки дозволили встановити роль різних механізмів теплообміну в процесі росту к-частинок оксидів металів при їх високотемпературному газофазному утворенні.

1. На початковій стадії росту ( $t \leq 0,15-0,20$  часу росту) теплота конденсації передається середовищу за рахунок зіткнення з молекулами газу з коефіцієнтом акомодатії  $\alpha_E \approx 0,015 \div 0,02$ ;

2. В момент часу, який складає ( $t = 0,15-0,20$  часу росту) внесок від випромінювання та кондукції зрівнюються;

3. В подальшому при  $0,3 \leq t < 0,8$  доля випромінювання зростає до 80 %;

4. В кінцевій стадії ( $t > 0,8$ ) втрата енергії за рахунок зіткнення не переважає 5-10 %;

5. Зменшення тиску від  $10^5$  до  $10^4$  Па також приводить до збільшення долі випромінювання від 50 % до 80 %

Вказані закономірності пов'язані з прямо пропорційною залежністю випромінювальної здатності субмікронних частинок оксидів металів від їх розміру.

- [1] Н.Д. Агеев, Я.Й. Вовчук, С.В. Горошин, А.Н. Золотко, А.Г. Мержанов, В.Р. Фурсов, В.І. Шевцов. „Способ получения ультрадисперсного порошка оксида металла” Патент СССР № 1822397 от 1991 г. Бюллетень «Открытия и изобретения» №22, 1993.
- [2] А.Н. Золотко, Я.Й. Вовчук, Н.Й. Полетаєв, А.В. Флорко, Й.С. Альтман. Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных племенах // *Физика горения и взрыва*, **32**(3), сс. 24-34 (1996).
- [3] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. М.: Мир, 1986.
- [4] С.В. Борисов, Н.Ф. Балахонов, В.А. Губанов. *Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел*. М.: Мир, 1988.
- [5] I.S. Altaian. High-Temperature Estimation of Energy Accommodation Coefficient of Gas Molecules on Surface.// *Int. Cont. dedicated to the memory of Prof. I.Z. Fisher 'Special Problems in Physics of Liquids, Book of Abstracts, Odessa, Ukraine, May 31-June 4, pp.49-50(1999)*.
- [6] I.A. Sergienko, N.I. Poletaev, A.V. Floroko. *The radiative properties of the submicron condensed particles at high temperatures* // International Conference dedicated to the memory of Prof. I.Z. Fisher. Spatial Problems in Physics of Liquids, Book of Abstracts. Odessa-Ukraine, May 31-June 4, pp. 125-126 (1999).
- [7] А.В. Флорко, С.В. Козицький, А.М. Мацко. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // *Физика горения и взрыва*, **22**(2), сс. 35-40 (1986).
- [8] А.Н. Золотко, С.В. Козицький, А.В. Флорко. Импульсный метод исследования электрических характеристик плазмы с конденсированной дисперсной фазой // *Физика азродисперсных систем*. Киев-Одесса: Вища школа., 26, сс 79-83 (1984).

- [9] В.В. Головки, С.В. Козицкий, А.В. Флорко. Электрическое поле горячей одиночной частицы магния // *Физика горения и взрыва*, **21**(4), сс. 27-32 (1985).
- [10] Й.А. Сергиенко, Н.Й. Полетаев, А.В. Флорко. Использование нестационарности процессов при диагностике горящих объектов // *Физика горения и взрыва*, **37**(1), сс.89-93 (2001)
- [11] А.В. Флорко, В.В. Головки, Н.А. Охрименко, В.Г. Шевчук. Структура зоны горения частиц магния. Оптико-спектральные исследования. // *Физика горения и взрыва*, **27**(1), сс. 37-42 (1991).
- [12] А.В. Флорко, В.В. Головки. Особенности зарождения и роста  $\kappa$ -фазы при горении одиночных частиц магния // *Реофизика и теплофизика неравновесных систем. Материалы Международной школы-семинара. Часть 2.* Минск, сс. 103-107 (1991).

N.I. Poletaev, A.V. Florco, A.N. Zolotko, S.V. Kozytsky

## Heat Exchange of the Submicron MgO Particles during High Temperature Condensation

*Combustion and Advanced Technologies of Odessa National University 65026, Odessa, Ukraine,  
(048) 633-633, [vov\(q\)ictg.intes.odessa.ua](mailto:vov(q)ictg.intes.odessa.ua),  
State Maritime Academy, 65029, Odessa, Ukraine*

On the basis of the optic-spectral research and the calculation model, the heat-exchange mechanism was defined for submicron MgO particles in the burning zone of individual Mg particle in the atmosphere during the process of their growth at external pressure  $P = 10^4 - 10^5$  Pa. It was established, that in the beginning stadium the heat-exchange is determined by collision mechanism between gas molecules with coefficient  $\alpha_E \approx 0,015-0,02$ , and with growth process and the pressure lowering, the role of radiation grows and becomes determining in the final stage.