

文章编号: 1001 - 2486(2011)01 - 0035 - 04

基于动力学和扩散分段控制的 Mg/H₂O 反应模型及数值分析*

周星, 张炜, 杨栋, 鲍桐, 姚汝亮
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:为了数值研究宽广温度范围内 Mg/H₂O 的反应特性, 分别建立了考虑部分 MgO 在液滴表面凝聚的 Mg/H₂O 扩散燃烧模型和基于 Arrhenius 公式的 Mg/H₂O 反应动力学模型。数值研究了 Mg/H₂O 反应速率在扩散控制和化学动力学控制下随反应条件变化的规律。研究表明, Mg 液滴扩散燃烧时间计算结果与文献值相符; 提高温度和水蒸汽浓度有利于扩散燃烧速率增大, 增大压强使燃速降低。不同温度段 Mg/H₂O 反应速率控制因素不同, 低温段反应速率受动力学控制, 高温段反应速率受扩散控制。

关键词:水冲压发动机; 镁-水反应; 扩散控制; 化学动力学控制

中图分类号: V512 **文献标识码:** A

Numerical Analysis of Reaction Characteristics of Mg with Vapor Based on Diffusional and Chemical Dynamic Control

ZHOU Xing, ZHANG Wei, YANG Dong, BAO Tong, YAO Ru-liang

(College of Aeronautic and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In order to numerically study the reaction characteristics of magnesium and vapor in broad temperature range, the reaction model based on diffusional and chemical dynamic control respectively was established. The diffusional control model considered the partial condensation of gaseous MgO on the surface of magnesium droplet. The chemical dynamic model of Mg/H₂O reaction was based on the Arrhenius equation. The reaction rate of Mg/H₂O at different conditions was studied numerically. The results show that the calculated results are consistent with the experimental results. The reaction rate is great at high temperature and concentration of vapor, but low at high pressure. The reaction rate of magnesium and vapor is controlled by different factors at different temperature region. The reaction rate is controlled by chemical dynamic below the critical transition temperature, but by diffusional dynamic above the critical transition temperature.

Key words: water ramjet; Mg/H₂O reaction; diffusional control; chemical dynamic control

水冲压发动机利用从飞行器外部进入发动机的海水作为金属基燃料燃烧的主氧化剂和发动机的主要工质, 大大提高了发动机的比冲。目前水冲压发动机用金属基燃料大多选用活性较高的 Mg 作为燃料金属, 含量一般在 50% 以上^[1]。镁基水反应金属燃料中的 Mg 在燃料自持燃烧后大部分会以 Mg 液滴的形式存在, 然后与 H₂O 反应, 并放出大量的热。Mg/H₂O 反应模型的研究是镁基燃料/水反应特性、水冲压发动机多相湍流燃烧机理研究中的一项重要工作。

本文建立了基于动力学和扩散分段控制的 Mg/H₂O 反应模型, 该模型考虑了部分气态 MgO 在 Mg 液滴表面凝聚。基于该模型, 数值研究了温度、压强和水蒸汽浓度等条件对 Mg/H₂O 反应特性的影响规律。

1 物理模型和计算方法

在不同环境温度条件下, Mg/H₂O 反应受物理因素和化学反应动力学因素的影响不同。在低温段, Mg/H₂O 反应主要受化学反应动力学控制; 相反, 在高温段, 该反应受扩散控制。

1.1 扩散控制

典型的液体燃料/氧扩散控制燃烧模型可分为液滴表面的蒸发、燃料蒸气向火焰区的扩散、环境中氧向火焰区的扩散、火焰区燃料/氧的化学反应和反应热反馈等物理化学过程^[2]。

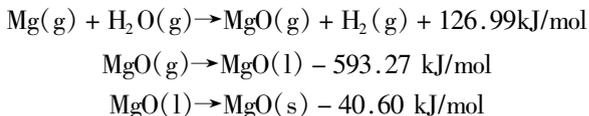
Mg/H₂O 扩散燃烧与液态烃类的扩散燃烧最大的区别是, 液体燃料的燃烧产物为气态; 而 Mg/

* 收稿日期: 2010 - 10 - 15

基金项目: 国家安全重大基础研究资助项目(613500103)

作者简介: 周星(1981—), 男, 博士生。

H₂O 反应产物 MgO 的沸点高达 3850K, 在体系内一般以凝聚态存在。所以必须考虑 MgO 在 Mg 液滴表面凝聚的问题。Mg/H₂O 反应及 MgO 的相变过程的热化学反应式如下所示:



即 MgO 凝聚时放出大量热, 这将导致模型传热方式的改变。

如图 1 所示, Mg/H₂O 反应后残渣的 SEM 照片清楚显示出 MgO 壳的存在, 因此必须考虑部分气态 MgO 在 Mg 液滴表面凝聚对 Mg/H₂O 反应特性的影响。

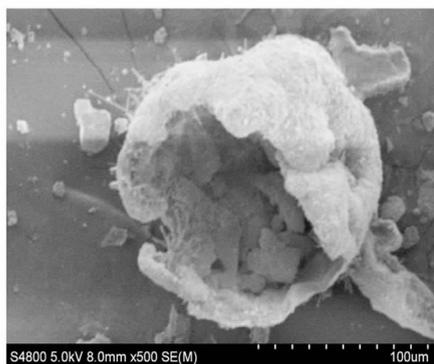


图 1 高温条件下 Mg/H₂O 反应后产物形貌
Fig.1 SEM image of Mg/H₂O reaction production under high temperature

典型的 Mg/H₂O 扩散控制燃烧模型如图 2 所示。图 2 中, r_s 为液滴半径; r_f 为火焰区位置。

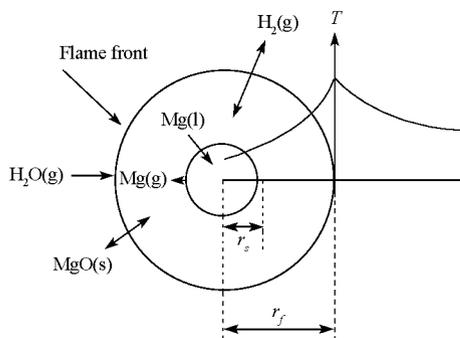


图 2 典型的 Mg/H₂O 扩散控制燃烧模型示意图
Fig.2 Schematic diagram of typical Mg/H₂O diffusional control burning model

根据经典的燃料液滴燃烧模型^[2], 可以得到液滴扩散速率方程:

$$\dot{W}_w''' = \frac{\rho_g \alpha_g}{R} \ln(B + 1) \quad (1)$$

式中 \dot{W}_w''' 为 Mg 扩散速率; ρ_g 为 Mg 蒸气的密度; α_g 为热扩散系数; R 为液滴半径; B 为热力学因子。

Lewis 数为 1 时温度场与浓度场相似, 有如下关系:

$$\begin{aligned} B &= \frac{fY_{O_\infty} + Y_{F_\infty}}{Y_{FR} - Y_{Fw}} \\ &= \frac{[\Delta H_g + (1 - \alpha)\Delta H_0]fY_{O_\infty} + C_g(T_\infty - T_w)}{L + C_l(T_w - T_R) - \alpha\Delta H_0} \quad (2) \end{aligned}$$

式中 L 为液态 Mg 的蒸发潜热; C_g 为气态 Mg 的比热; C_l 为液态 Mg 的比热; T_w 为 Mg 液滴表面温度; T_R 为 Mg 液滴内部温度; α 为气态氧化镁在 Mg 液滴表面沉积的质量分数; ΔH_0 为 MgO 凝聚热, 即该项反映了气态氧化镁在镁液滴部分凝聚的影响。

根据理想气体方程、Clausius-Clapeyron 方程和道尔顿分压定律, Mg 蒸气质量分数与压强关系可用下式表示:

$$Y_{Fw} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{P}{C_1 e^{-C_2/T_w}} - 1 \right) \frac{M_g}{M_F} \right]} \quad (3)$$

式中 Y_{Fw} 为颗粒表面的 Mg 蒸气质量分数; C_1 、 C_2 分别为给定液体的特性常数; P 为总压; M 为摩尔质量。

联立式(1)~(3), 可得 Mg 扩散速率 \dot{W}_w''' , 根据相关理论可进一步计算出液滴燃烧时间 t_b 、火焰区位置 r_c 和火焰区温度 T_c 。

1.2 化学反应动力学控制

Mg/H₂O 的反应可分为低温缓慢氧化反应、点火和燃烧三个阶段。当环境温度较低时, Mg/H₂O 反应的放热速率低于向环境的散热速率, Mg 颗粒表面热量难以累积, 反应速率较慢; 环境温度升高, Mg/H₂O 的氧化反应速率加快, 反应放热使整个 Mg 粒和环境温度迅速提高; 进一步提高氧化反应速率, 进入点火燃烧阶段。

在化学反应动力学控制下, Mg/H₂O 反应速率满足 Arrhenius 公式:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} Y_{\text{H}_2\text{O}}^m (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

式中 α 为反应程度; t 为反应时间(s); $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸汽浓度; A 为指前因子(s^{-1}); E_a 为活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); m 、 n 为修正系数。

2 计算结果与讨论

2.1 Mg/H₂O 扩散控制反应特性

2.1.1 Mg/H₂O 扩散反应模型验证

Pruchukho 等^[3] 测试了在压强为 1.11MPa、温度为 1373.5K、水蒸汽浓度为 35% 的实验条件下 Mg 颗粒的燃烧时间。在相同条件下, 利用本文模型对不同粒径 Mg 液滴燃烧时间进行计算, 结果对比见表 1。

表 1 Mg/H₂O 扩散控制燃烧模型 Mg 液滴
燃烧时间计算值与文献值比较

Tab.1 Mg/H₂O diffusional control burning time of
calculated value and the reported value

镁粒径/ μm	35	55	90	140
燃烧时间文献值/ms	0.90	2.70	5.20	13.50
燃烧时间计算值/ms	0.89	2.22	5.89	14.27
相对误差 %	1.11	17.78	13.27	5.70

由表 1 可见,镁/水扩散控制燃烧模型计算得到的燃烧时间与粒径变化关系与文献实验值一致,最小误差 1.11%,最大误差 17.78%,说明 Mg/H₂O 燃烧模型计算结果合理。

2.1.2 MgO 在 Mg 液滴表面部分凝聚对 Mg/H₂O 扩散反应特性的影响

在温度 2200K、压强 2.5MPa 条件下,分别计算不同粒径的 Mg 液滴在简单蒸发、燃烧过程液滴表面无 MgO 凝聚和部分 MgO 凝聚情况下的消耗时间,结果如表 2 所示。

表 2 不同粒径 Mg 液滴消耗时间

Tab.2 The time of Mg disappear with different diameter

粒径/ μm	蒸发时间 /ms	无凝聚燃烧 时间/ms	有凝聚燃烧 时间/ms
20	0.54	0.07	0.08
50	3.38	0.47	0.56
100	13.51	1.87	2.27
200	54.05	7.47	9.06

由表 2 可见,Mg 液滴燃烧时间比蒸发时间小很多,即燃烧状态下 Mg 液滴燃烧速率比单纯蒸发快;考虑 MgO 凝聚后,MgO 对 Mg 的蒸发量有阻碍作用,燃烧时间增大;Mg 液滴消耗时间随粒径增加而增大,因为扩散控制状态下,燃烧速率强烈地取决于颗粒大小。

2.1.3 水蒸汽摩尔浓度对 Mg/H₂O 扩散反应特性的影响

固定温度为 2200K、压强为 2.5MPa、Mg 液滴直径为 100 μm ,计算水蒸汽摩尔浓度对 Mg/H₂O 扩散燃烧蒸发速率、燃烧时间、火焰半径和火焰温度等参数的影响,结果见表 3。

表 3 水蒸汽摩尔浓度对 Mg/H₂O 扩散燃烧的影响

Tab.3 H₂O content effects on Mg/H₂O diffusional

control burning

水蒸汽 浓度/%	Mg 蒸发速率 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	燃烧时间 /ms	火焰直径 / μm	火焰温度 /K
20	7 304.45	5.95	231.03	2347.63
50	12 478.53	3.48	177.48	2607.64
80	16 740.68	2.60	164.25	2776.89
100	19 181.96	2.27	159.60	2866.98

由表 3 可知,随着水蒸汽浓度的增加,Mg 蒸发速率增大,燃烧时间减小,火焰直径减小,火焰温度升高。这是由于水蒸汽浓度升高,加快了反应速率,使火焰锋面向 Mg 液滴表面靠近。

2.1.4 环境温度对 Mg/H₂O 扩散反应特性的影响

固定水蒸汽摩尔浓度为 50%、压强为 2.5MPa、Mg 液滴直径为 100 μm ,计算环境温度对 Mg/H₂O 扩散燃烧蒸发速率、燃烧时间、火焰半径和火焰温度等参数的影响,结果见表 4。

表 4 环境温度对 Mg/H₂O 扩散燃烧的影响

Tab.4 Temperature effects on Mg/H₂O diffusional

control burning

环境温度 T/K	Mg 蒸发速率 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	燃烧时 间/ms	火焰直 径/ μm	火焰温 度/K
1400	9221.25	4.71	131.12	1944.74
1800	10 647.67	4.08	151.44	2283.66
2200	12 478.53	3.48	177.48	2607.64
2600	14 546.17	2.99	206.89	2917.67

由表 4 可知,随着环境温度的升高,Mg 蒸发速率增大,燃烧时间减小,火焰直径增大,火焰温度升高。这是由于温度的升高,会增强火焰区对液滴表面的热传递,使 Mg 液滴的蒸发速率增加,Mg 向火焰区的传质速率增大。而 Mg 扩散的增强必然使火焰锋面向 Mg 液滴外部方向扩张,故火焰直径增大。

2.1.5 环境压强对 Mg/H₂O 扩散反应特性的影响

固定水蒸汽摩尔浓度为 50%、温度为 2200K、Mg 液滴直径为 100 μm ,计算压强对 Mg/H₂O 扩散燃烧蒸发速率、燃烧时间、火焰半径和火焰温度等参数的影响,结果见表 5。

表 5 压强对 Mg/H₂O 扩散燃烧的影响

Tab.5 Pressure effects on Mg/H₂O diffusional

control burning

压强 P /MPa	Mg 蒸发速率 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	燃烧时 间/ms	火焰直 径/ μm	火焰温 度/K
1.0	15 611.56	2.78	222.05	2530.37
1.5	14 154.54	3.07	201.32	2567.03
2.5	12 478.53	3.48	177.48	2607.64
3.5	11 494.89	3.78	163.49	2630.66

由表 5 可知,随着压强的增加,Mg 蒸发速率下降,燃烧时间增大,火焰直径减小,火焰温度升高。这是由于 Mg/H₂O 扩散燃烧是气相分子反应生成凝聚相分子的过程,由式(3)可知增大压强减小了颗粒表面的 Mg 蒸气质量分数,从而抑制了

Mg 的蒸发扩散过程, 扩散火焰锋面必然向 Mg 液滴方向收缩, 故火焰直径减小。

2.2 Mg/H₂O 反应动力学控制研究

Mg 液滴点火燃烧的反应动力学方程采用文献[4-5]获得的研究结果。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.04 \times 10^7 \exp(-160000/RT) Y_{\text{H}_2\text{O}}^{0.9} (1-\alpha)^{2/3}$$

不同温度下, Mg/H₂O 反应动力学控制时所需时间见表 6。

表 6 动力学控制下 Mg/H₂O 反应完成时间与温度的关系

Tab.6 Mg/H₂O reaction time dependence of temperature under chemical dynamic control

温度/K	燃烧时间/ms
1000	1.10×10^4
1400	4.90×10^1
1800	2.30×10^{-1}
2200	3.06×10^{-1}
2600	8.60×10^{-2}

由表 6 可知, 随着温度的升高, 反应时间迅速减小, 说明温度对 Mg/H₂O 反应速率影响显著, 当温度大于 2200K 时, 反应所需时间小于 1ms。说明在高温时, 化学反应的速率要大于扩散速率, 扩散速率成为制约 Mg/H₂O 反应速率的因素, 反应速率不符合化学动力学方程。

2.3 Mg/H₂O 反应控制机制的临界转换温度

Mg/H₂O 反应的扩散控制和化学反应动力学控制之间存在竞争关系。低于临界转换温度时, 扩散速率显著高于 Mg/H₂O 化学反应速率, Mg/H₂O 反应受化学动力学控制; 高于临界转换温度时, 化学反应速率远高于扩散速率, Mg/H₂O 反应受扩散控制。

Mg/H₂O 反应的反应动力学控制和扩散控制两个过程的临界转换温度采用下列方法确定。

固定水蒸汽摩尔浓度为 50%, 压强为 2.5MPa、直径 100 μ m 的 Mg 液滴在不同温度下的质量消耗速率分别按化学反应动力学控制和扩散控制处理, 结果如图 3 所示, 图 3 中 T_c 为临界转换温度。

由图 3 可见, 在上述计算条件下, 随温度的升高, Mg/H₂O 化学反应动力学控制的 Mg 液滴质量消耗速率呈指数关系变化, 而扩散控制近似呈线

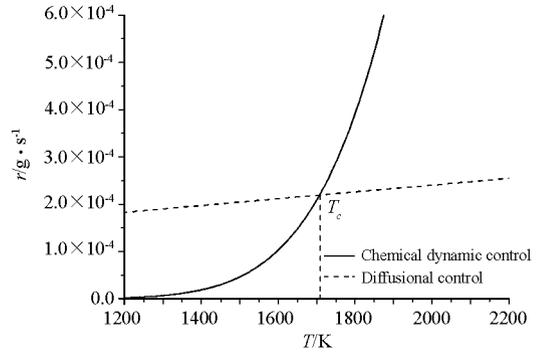


图 3 不同控制条件下 Mg 液滴质量消耗速率与温度的关系

Fig.3 Relation between burning time and temperature under chemical dynamic and diffusional control

性关系变化。两者在 1680K 处相交, 即 1680K 为临界温度。认为温度低于 1680K 时, Mg/H₂O 反应受化学反应动力学控制; 温度高于 1680K, Mg/H₂O 反应受扩散控制。

3 结论

(1) 建立了基于动力学和扩散分段控制的 Mg/H₂O 反应模型, 即 Mg/H₂O 低温段反应速率受动力学控制, 高温段反应速率受扩散控制; 模型考虑了部分气态 MgO 在 Mg 液滴表面凝聚的影响, 适用于宽广温度范围内 Mg/H₂O 反应特性的数值研究;

(2) 提高温度和水蒸汽浓度有利于增大扩散燃烧速率, 而增大压强使燃速降低;

(3) 动力学控制下, 温度对 Mg/H₂O 反应速率影响显著, 高温下动力学控制反应速率明显大于扩散燃烧的速率;

(4) Mg/H₂O 反应受动力学控制和扩散控制, 存在临界转换温度。

参考文献:

- [1] 李是良, 张炜, 张为华, 等. 镁基水反应金属燃料及水冲压发动机初步试验[J]. 国防科技大学学报, 2007, 29(1): 35-38.
- [2] 张炜, 朱慧. 固体推进剂性能计算原理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1996.
- [3] Prachukho V P, Ozerov E S, Yurinov A A. Burning of Magnesium Particles in Water Vapor[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1971, 7(2): 232-236.
- [4] 杨成虎. 镁在水蒸汽中着火和燃烧特性和机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [5] Diakov V, Diwan M. Mechanistic Studies of Combustion Simulated Hydrogen Generation from Sodium Borohydride [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 5586-5591.