

ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЛАМИНАРНОМ ПЫЛЕВОМ ФАКЕЛЕ

Н. И. Полетаев, А. Н. Золотко, Ю. А. Дорошенко

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета
им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, incomb@ukr.net

Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния параметров ламинарного пылевого пламени частиц металлов (Al, Fe, Ti, Zr) на дисперсные свойства продуктов сгорания этих металлов в кислородсодержащих средах. На примере обширных экспериментов с порошками Al показано, что при вариации массовых концентраций горючего и окислителя, дисперсности горючего, вида несущего газа, способа организации пылевого пламени наиболее вероятный диаметр частиц меняется в диапазоне $50 \div 70$ нм. Аналогичные данные получены и для других металлов. Результаты экспериментов согласуются с численными расчетами. Экспериментально показана возможность существенного увеличения дисперсности продуктов сгорания металлов в ламинарном пылевом пламени. В основе предложенного способа управления дисперсностью лежит ионизация газовой фазы путем введения примесей в исходное горючее с целью влияния на условия нуклеации в пламени.

Ключевые слова: ламинарный пылевой факел, газодисперсный синтез, нанопорошки оксидов металлов, дисперсность продуктов сгорания.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения нанопорошков оксидов металлов, представляющих значительный интерес для современного материаловедения, могут быть использованы самоподдерживающиеся ламинарные пылевые пламена металлических частиц (Al, Mg, Fe, Zr, Ti, Zn и др.). Исследования этого технологического направления в горении дисперсных систем (метод газодисперсного синтеза (ГДС)) на протяжении ряда лет ведутся в Институте горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета [1–3]. Суть метода ГДС заключается в сжигании микронных частиц ($d_{10} = 1 \div 20$ мкм) чистых металлов в стационарных ламинарных пылевых пламенах. Метод представляет интерес с технологической точки зрения благодаря высокой чистоте продукта, низкой стоимости производства (по сравнению со многими другими методами синтеза), высокой производительности и экологической чистоте. Методом ГДС можно синтезировать преимущественно сферические наночастицы (среднего размера $20 \div 100$ нм) чистых оксидов любых металлов, для которых можно организовать режим горения порошкообразного металла в газо-

образном окислителе в самоподдерживающемся двухфазном факеле.

В отличие от теплопроизводящих установок, где для повышения интенсивности горения обычно используют турбулентное пламя, для технологических целей предпочтительнее использовать ламинарное пламя. В этом случае реакционная зона является узкой ($1 \div 2$ мм [4]), практически постоянной по толщине вдоль всей поверхности пламени, с большими температурными градиентами в предпламенной и послепламенной зонах [5, 6]; зоны рециркуляции продуктов сгорания отсутствуют. Как результат, горение металла и конденсация продуктов сгорания по всей высоте пламени протекают практически в одинаковых условиях, влияние коагуляции частиц на дисперсный состав продуктов уменьшается, что способствует получению достаточно узких фракций продуктов сгорания. Привлекательная на первый взгляд возможность увеличить производительность реактора за счет турбулизации пламени приводит к полидисперсности конденсированных продуктов сгорания [7, 8].

Если рассматривать пылевое пламя металлов как источник целевых продуктов (порошков нано- и микродисперсных оксидов металлов), то возникает вопрос о возможности целенаправленного воздействия на дисперсность продуктов синтеза. Наиболее оче-

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (грант Ф25.4/251).

видные пути решения этой задачи заключаются в варьировании основных параметров пылевого пламени — концентраций горючего и окислителя, дисперсности металлического порошка, вида несущего газа, начальной температуры реагентов, давления среды. Может оказывать влияние и способ организации пылевого пламени: ламинарный диффузионный факел [9, 10] либо ламинарный факел предварительно перемешанной смеси [11, 12].

В настоящей работе на основании выполненных авторами экспериментальных исследований и теоретических оценок анализируется перспективность применения разработанного подхода для управления дисперсностью нанопорошков ГДС — оксидов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Источником наночастиц оксидов металлов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.) служит самоподдерживающийся ламинарный факел газозвеси частиц металлов. В зависимости от способа организации процесса смешения порошкообразного горючего с газообразным окислителем различают два основных типа дисперсных факелов:

1) ламинарный диффузионный пылевой факел (ЛДПФ) — в случае горения диспергированных в инертном газе металлических частиц в спутном потоке окислителя [9, 10];

2) ламинарный предварительно перемешанный факел (ЛППФ¹) — в случае, когда несущий частицы газ является окислителем [11, 12].

При использовании ЛППФ можно более гибко по сравнению с ЛДПФ изменять условия синтеза целевых продуктов путем варьирования характеристик газозвеси — концентраций горючего и окислителя. ЛППФ экономичен с точки зрения расходования окислителя (в качестве диспергирующей среды может использоваться воздух), но требует принятия специальных мер по предотвращению проскоков пламени в систему подачи газозвеси. Схема процесса на основе ЛДПФ привлекательна отсутствием проскоков пламени (горючее и окислитель подаются отдельно), однако имеет ограниченные возможности влияния на интенсивность горения пыли, так как скорость горения

определяется скоростью диффузионного подвода кислорода к газозвеси частиц металла в инертном газе.

Для получения ламинарных факелов (ЛДПФ и ЛППФ) нами использовался лабораторный ГДС-реактор, схема которого приведена на рис. 1. Стенд включает в себя три основных компонента: коаксиальную «пылевую горелку», блок подачи и распыла порошка и систему улавливания продуктов сгорания. Горелка представляет собой систему из двух вертикальных коаксиальных стальных трубок диаметром 0.024 и 0.05 м. Внутренняя трубка служит для формирования ламинарного потока газозвеси частиц горючего. По внутренней трубке несущим газом подается дисперсное горючее, а по кольцевому зазору между внутренней и внешней трубками — окислитель (чистый кислород или смесь кислорода с азотом). Более подробно методика эксперимента описана в работе [3, 9].

В экспериментах использовались промышленные порошки металлов: Al марки АСД-4 ($d_{10} = 4.8$ мкм) и фракция АСД-1 ($d_{10} =$

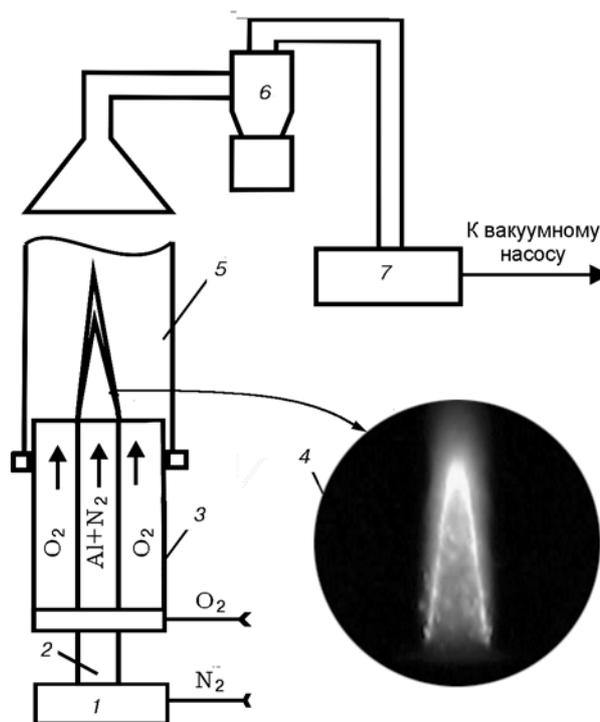


Рис. 1. Схема пылевой горелки:

1 — блок диспергирования, 2 — внутренняя трубка горелки, 3 — внешняя трубка горелки, 4 — факел, 5 — защитная кварцевая трубка, 6 — система улавливания, 7 — тканевый фильтр

¹ Термин «предварительное перемешивание» в данном случае относится к пылевой, но не к газовой смеси.

14.6 мкм), цирконий ПРЦН-3 ($d_{10} = 5$ мкм), карбонильное железо РС-10 ($d_{10} = 4$ мкм) и фракция порошка титана ($d_{10} = 5$ мкм), где d_{10} — средний арифметический диаметр. Для ЛДПФ объемный расход несущего газа устанавливался равным $W_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ м³/с, окисляющего — $W_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ м³/с (кислород в обдуве). Для ЛППФ — $W_1 = (1.5 \div 2.0) \cdot 10^{-3}$ м³/с, окружающая среда — воздух.

Зажигание пылегазовой смеси осуществлялось однократно пламенем пропановой горелки. Подбором характеристик горючего и окислителя (дисперсность горючего, концентрации горючего и кислорода, скорость подачи порошка) стабилизировался ламинарный самоподдерживающийся дисперсный факел — источник наноразмерных порошков оксидов сжигаемых металлов.

Методика дисперсного анализа нанопорошков оксидов основана на прямом измерении размеров и определении формы частиц по фотографиям, полученным с помощью электронного микроскопа. Измерению подлежала каждая частица, периметр которой на фотографии виден более чем наполовину. Общее количество измеренных частиц составляло не менее 1000, что обеспечивало точность среднестатистических характеристик не хуже 10 %. По формуле

$$d_{m,c} = m - k \sqrt{\frac{\sum_i^n d_i^m N_i}{\sum_i^n d_i^k N_i}},$$

где n — число классов, на которые разбивалась выборка, N_i — число частиц в i -м классе, определялись среднеарифметический (d_{10}), среднеповерхностный (d_{20}) и среднеобъемный (d_{30}) диаметры частиц, а по формуле $D = \sqrt{d_{20}^2 - d_{10}^2}$ — дисперсия распределения. Для более полной характеристики порошков оксидов с помощью логарифмически-вероятностной сетки [13] определялся вид функции распределения частиц по размерам (рис. 2). Для всех исследованных металлов распределение по размерам наночастиц оксидов металлов подчиняется логарифмически-нормальному закону:

$$\varphi(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln d_{50})^2}{2\sigma^2}\right].$$

Параметр ширины распределения (σ) и медиана распределения (d_{50}) оценивались на

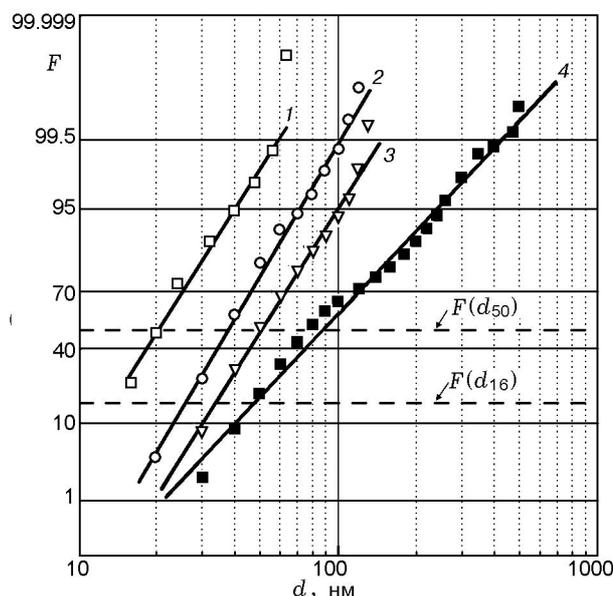


Рис. 2. Распределение частиц наноксидов металлов на логарифмически-вероятностной сетке [13]:

1 — ZrO_2 (ЛППФ циркония, $C_f^0 = 0.4$ кг/м³, $C_{O_2} = 40$ %), 2 — TiO_2 (ЛППФ титана, $C_f^0 = 0.45$ кг/м³, $C_{O_2} = 40$ %), 3 — Fe_2O_3 (ЛППФ железа, $C_f^0 = 0.55$ кг/м³, $C_{O_2} = 40$ %), 4 — Al_2O_3 (ЛДПФ алюминия $C_f^0 = 0.4$ кг/м³)

логарифмически-вероятностной сетке. Ширина распределения определялась по формуле $\sigma = \ln(d_{50}/d_{16})$, где d_{16} — диаметр частиц, для которого значение интегральной функции распределения частиц по размерам $F(d_{16}) = 15.9$ % (см. рис. 2). По параметрам функции распределения рассчитывались мода распределения $d_m = d_{50} \exp(-\sigma^2)$ и удельная поверхность порошка $S_c = 6/(\rho d_{50}) \exp(\sigma^2/2)$, где ρ — плотность оксида металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований влияния параметров пылевого пламени на дисперсность продуктов сгорания частично опубликованы в работах [1–3, 14] и для удобства сравнения и анализа приведены ниже в обобщающих таблицах.

Влияние массовой концентрации первичного окислителя в несущем газе на дисперсный состав продуктов сгорания алюминия отражено в табл. 1. При концентрации $C_{O_2} = 0$ в опыте реализуется ЛДПФ, а начиная с $C_{O_2} = 27$ % — ЛППФ. Во всех случаях факел обдувал-

Таблица 1

Параметры распределения частиц оксида алюминия по размерам для пылевого пламени алюминия
($C_f = 0.4 \text{ кг/м}^3$, $d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$)

C_{O_2} , %		d_{10} , нм	d_{20} , нм	d_{30} , нм	D , нм	σ	d_{50} , нм	d_m , нм	S_c , $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$
0	Несущий газ — азот	103	126	150	73	0.62	77	62	2.4
6.4		83	94	104	44	0.47	75	64	2.3
11.6		69	76	83	32	0.38	66	60	2.7
14.0		61	65	70	22	0.35	58	54	2.8
27.0		63	69	78	28	0.35	59	55	2.7
20.0	Гелий	53	57	60	21	0.31	52	51	3.1

Таблица 2

Параметры распределения частиц оксида алюминия по размерам при сжигании в режиме ЛДПФ

C_f , кг/м^3		d_{10} , нм	d_{20} , нм	d_{30} , нм	D , нм	σ	d_{50} , нм	d_m , нм	S_c , $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$
0.22	$d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$	83	100	119	56	0.57	66	51	2.7
0.40		103	126	150	73	0.62	77	62	2.1
0.62		107	127	152	68	0.63	91	69	1.9
0.7	$d_{10} = 14.6 \text{ мкм}$	71	81	92	39	0.50	63	49	2.7

ся чистым кислородом. Промежуточным значениям C_{O_2} отвечает двойной факел: внутренний — предварительно перемешанный с недостатком окислителя и внешний — диффузионный факел, в котором происходит догорание горючего.

Из табл. 1 видно, что ширина функции распределения частиц оксида по размерам максимальна для ЛДПФ алюминия ($C_{O_2} = 0$) и уменьшается с увеличением концентрации окислителя в несущем газе. Отметим, что мода распределения изменяется незначительно ($d_m = 50 \div 60 \text{ нм}$ для всех значений C_{O_2}). Замена азота гелием для ЛППФ с $C_{O_2} = 20 \%$ (ожидалось увеличение температуры в зоне горения за счет отличия теплофизических свойств азота и гелия) также существенно не повлияла на дисперсный состав продуктов сгорания по сравнению с ЛППФ алюминия в кислородно-азотной смеси (см. табл. 1).

Влияние концентрации металла (C_f), размера частиц горючего (d_{10}), вида несущего газа на дисперсные свойства частиц Al_2O_3 , образующихся в диффузионном факеле, иллюстрирует табл. 2. Нижнее значение концентрации ($C_f = 0.22 \text{ кг/м}^3$) близко к нижнему концентрационному пределу существования ЛДПФ алюминия [9]. Верхнее значение $C_f \approx$

$0.6 \div 0.7 \text{ кг/м}^3$ для частиц Al диаметром $d_{10} \approx 5 \text{ мкм}$ ограничено сильной агломерацией частиц в плотной газозвеси. Агломерация приводит к уменьшению счетной концентрации частиц, отставанию скорости движения дисперсной фазы от движения газа и выпадению агломератов частиц из двухфазного потока. Сравнивая средние размеры распределений, ширину распределений и удельные поверхности порошков, можно утверждать, что дисперсность продуктов сгорания увеличивается с уменьшением массовой концентрации металла. Из сравнения строк, соответствующих $C_f = 0.62 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$) и $C_f = 0.70 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 14.6 \text{ мкм}$), можно достаточно уверенно констатировать уменьшение размера частиц продуктов сгорания при увеличении диаметра частиц исходного горючего в условиях пылевого факела.

Сравнение характеристик целевого продукта при $C_f = 0.22 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$) и $C_f = 0.70 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 14.6 \text{ мкм}$) (см. табл. 2) показывает, что технологически более выгоден второй режим, поскольку количество нанопорошка Al_2O_3 , синтезируемое в реакторе за единицу времени, втрое выше. Для приведенных в табл. 2 данных мода распределения частиц

Таблица 3
Сравнение температуры факела T_c и температуры кипения металлического горючего T_v

Тип факела	Al [4]	Fe [15]	Zr [16]	Ti [3]
	Температура горения частиц T_c , К			
ЛППФ	3 200 ± 100	1 800 ± 100	3 580 ± 70	3 100 ± 100
ЛДПФ	3 150 ± 100	1 790 ± 100	2 510 ± 70	3 000 ± 100
Температура кипения металла T_v , К [17]				
	2 720	3 273	3 850	3 560

Таблица 4
Параметры распределения частиц оксидов Fe, Zr, Ti по размерам при сжигании частиц металлов в режиме ЛППФ ($C_{O_2} = 40\%$, $n_p \approx 10^{12} \text{ м}^{-3}$)

Оксид	d_{10} , нм	d_{20} , нм	d_{30} , нм	D , нм	σ	d_{50} , нм	d_m , нм	S_c , $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$
Fe ₂ O ₃	61	73	87	40	0.50	54	53	2.5
ZrO ₂	20	24	26	13	0.36	20	18	5.6
TiO ₂	40	43	47	16	0.38	38	35	4.3

по размерам также изменилась незначительно ($d_m = 50 \div 70$ нм).

Обратимся к результатам экспериментов для гетерогенно горящих металлов [3, 15, 16]: Zr, Fe, Ti. Гетерогенный механизм горения частиц этих металлов наблюдается в соответствующих ЛДПФ, для которых температура частиц T_c существенно ниже температуры кипения металла T_v (табл. 3). В этом случае продукты сгорания металлов представляют собой частицы, размер которых близок к размеру частиц исходного горючего. В составе продуктов сгорания практически полностью отсутствует наноразмерная фракция порошков оксидов металлов. В ЛППФ этих металлов (счетная концентрация частиц для всех исследуемых горючих была примерно одинаковой: $n_p \approx 10^{12} \text{ м}^{-3}$) при увеличении концентрации кислорода свыше $\approx 40\%$ выход наночастиц значительно увеличивается и достигает по массе десятков процентов, что обусловлено сменой режима горения частиц с гетерогенного на газофазный с гетерогенным образованием субоксидов и их последующим догоранием в объеме вокруг частицы. Существование такого режима характерно для углерода, бора и подтверждено нами экспериментально с помощью спектрального анализа пламен для указанных здесь металлов [18].

Параметры распределения частиц наноксидов Fe, Zr, Ti, полученных в ЛППФ, приведены в табл. 4.

Резюмируя изложенное, следует отметить, что в проведенных экспериментах параметры газозвеси изменялись в достаточно узких пределах (для алюминия $C_f = 0.22 \div 0.70 \text{ кг/м}^3$, $C_{O_2} \leq 27\%$, исследовались частицы только двух размеров: $d_{10} = 4.8$, и 14.6 мкм). Это обусловлено конструктивными особенностями установки: невозможно увеличить размер частиц горючего (частицы оседают в поле сил тяжести, а повышение скорости несущего потока приводит к срыву факела); увеличение доли окислителя в несущем потоке ЛППФ приводит к проскоку пламени в систему пылеприготовления, работа с малыми размерами частиц горючего затруднена их агломерацией при подаче.

Далее, чтобы ответить на вопрос о возможности воздействия изменением внешних параметров газозвеси (d_{10} , C_f , C_{O_2}) на дисперсность конечных продуктов сгорания, наноксидов исследуемых металлов, рассмотрим задачу теоретически.

ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФАКЕЛА НА ДИСПЕРСНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

В работе [1] была предпринята попытка вычислить размеры частиц конечного продукта. Однако это была балансная модель, не учитывающая динамику процесса горения частиц

и поэтому не объясняющая все экспериментальные результаты. В связи с этим рассмотрим более полную модель образования конденсированной фазы при горении газозвеси частиц металлов.

Математическая модель горения частиц металла в пылевом пламени и образования конденсированных продуктов сгорания строилась в следующих предположениях.

1. Частицы металла горят с образованием газообразного оксида или промежуточного субоксида металла.

2. Каждая частица горит индивидуально, образуя микропламя [1, 19]. Для монодисперсной газозвеси это позволяет существенно упростить задачу, перейдя от рассмотрения газозвеси частиц к одиночной частице, горящей в присоединенном к ней тепло- и массоизолированном сферическом объеме ($V_p = 1/n_p$), радиус которого равен $R_w = r_p \sqrt[3]{\rho_p/C_f}$, где ρ_p — плотность горючего (в этом параграфе нижний индекс p используется для обозначения величин, относящихся к горючему, а нижний индекс c — к конденсированным продуктам сгорания).

3. Для мелких частиц металла ($d_{10} < 15$ мкм) не учитываются градиенты температуры и концентрации по радиусу в присоединенном объеме. Основанием для этого является близость характерных времен тепло- и массопереноса (τ_D) и химической реакции (τ_r) для мелких частиц [19]. При $\tau_D \leq \tau_r$ образование резких концентрационных и температурных градиентов вокруг горящей частицы маловероятно.

4. Рост частиц конденсированной фазы происходит в свободномолекулярном режиме. В нашем случае $l/r_c > 10$, где l — длина свободного пробега молекул, r_c — радиус частиц оксида металла.

5. Температура конденсирующейся капли оксида равна температуре газа ($T_c = T_g$) и не изменяется в процессе горения [4, 15, 16].

6. Частицы металла горят в диффузионном режиме. Косвенным доказательством диффузионного режима горения частиц исследуемых металлов являются экспериментальные данные по нормальным скоростям пламени для богатых горючим газозвесей этих металлов. Известно [12, 20], что в случае диффузионного режима горения газозвеси частиц нормальная скорость пламени возрастает с увеличени-

ем массовой концентрации горючего до значений, существенно превышающих стехиометрические. Поскольку в экспериментальных работах (Al $d_{10} = 6$ мкм, Zr $d_{10} = 3.8$ мкм, Fe $d_{10} = 4.9$ мкм [12] и Al $d_{10} = 12$ мкм [20]) максимальные значения скорости для концентраций металлов, больших стехиометрических, не были достигнуты, можно утверждать, что частицы металлов в этих условиях выгорали в диффузионном режиме. Поэтому скорость выгорания капли металла можно записать в виде

$$\frac{dm_p}{dt} = -4\pi r_p^2 \xi \beta C_{O_2}, \quad (1)$$

где $\xi = \nu_f \mu_f / \nu_{O_2} \mu_{O_2}$ — массовый стехиометрический коэффициент (ν_f , ν_{O_2} — стехиометрические коэффициенты химической реакции для горючего и кислорода, μ_f , μ_{O_2} — их молекулярные массы); $\beta = D/r_p$ — коэффициент массообмена сферической частицы, D — коэффициент диффузии окислителя.

Концентрация газообразных продуктов горения частицы металла (C_g) в присоединенном объеме определяется их приходом в результате реакции и расходом в процессе конденсации:

$$\frac{dC_g}{dt} = \xi_1 \frac{dC_f}{dt} - \xi_2 \frac{d}{dt}(m_c n_z), \quad (2)$$

где $\xi_1 = \nu_g \mu_g / \nu_f \mu_f$ и $\xi_2 = \nu_g \mu_g / \nu_c \mu_c$ — стехиометрические коэффициенты, m_c — масса оксидной частицы, n_z — концентрация центров конденсации.

Продукты горения частицы металла (газообразные оксиды и субоксиды металлов) поступают в присоединенный объем, где конденсируются на центрах конденсации (зародышах). Зародышеобразование может происходить по механизму гомогенной [21] или гетерогенной нуклеации [22, 23]. Общепринято, что для Al вероятность гомогенной нуклеации является крайне низкой, поскольку газообразный Al_2O_3 в природе не обнаружен. Тем не менее, известна попытка обойти эту проблему [24], полагая газообразный Al_2O_3 промежуточным продуктом с очень коротким временем существования: тогда зародышеобразование может быть описано в рамках классической теории нуклеации. Для других металлов гомогенная нуклеация вполне возможна. Однако, если принять во внимание, что исследуемая система при температурах горения содержит, кроме нейтральных

молекул и конденсирующихся компонентов, положительные ионы газов (результат ионизации при высоких температурах), отрицательные ионы (образуются из молекул газа, обладающих высокой степенью сродства к электронам, например из молекул кислорода [25]), заряженные кластеры и частицы конденсированной фазы (как продукт термо- и фотоэмиссии электронов), а также содержит различные примеси, то наиболее вероятным механизмом образования зародышей в пылевом пламени металлов представляется гетерогенная нуклеация на ионах и примесях [22]. Образование конденсированного Al_2O_3 (а возможно, и оксидов других металлов, для которых существуют субоксиды в газовой фазе, например FeO , TiO , ZrO и др.) наиболее вероятно происходит в результате гетерогенной химической реакции на поверхности зародышей с участием субоксидов металлов, кислорода и нейтральных молекул, т. е. путем химической конденсации. Поэтому, как и в работах [24, 26, 27], будем полагать, что скорость образования зародышей конденсированной фазы в единице объема пропорциональна концентрациям компонентов смеси, образующих зародыш:

$$\frac{dn_z}{dt} = K C_g C_{\text{O}_2}. \quad (3)$$

Здесь K — константа скорости зародышеобразования. В настоящей работе эта эмпирическая константа определялась методом подбора с привязкой к значению среднего диаметра частиц оксида, известного из эксперимента.

Скорость роста частиц конденсированной фазы при химической конденсации определяется массовыми потоками кислорода (j_{O_2}) и субоксида металла (j_g) к поверхности зародыша. Поскольку скорость реакции будет ограничивать меньший поток, то для определения результирующего потока (j_c) следует воспользоваться законом сложения параллельных сопротивлений. С учетом стехиометрии химической реакции запишем

$$\frac{\mu_c \nu_c}{j_c} = \frac{\mu_g \nu_g}{j_g} + \frac{\mu_{\text{O}_2} \nu_{\text{O}_2}}{j_{\text{O}_2}}.$$

Массовый поток j_i ($i = g, \text{O}_2$) к поверхности растущей частицы в свободномолекулярном режиме равен $j_i = (1/4)v_i C_i$, где $v_i = \sqrt{8RT/\pi\mu_i}$ — среднеарифметическая скорость теплового движения молекул. Тогда скорость

роста частиц конденсированной фазы может быть записана в виде

$$\frac{dm_c}{dt} = 4\pi r_c^2 \omega j_c, \quad (4)$$

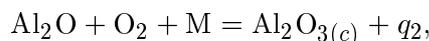
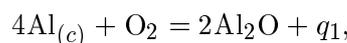
где ω — коэффициент конденсации. Уравнение (4) не учитывает обратный процесс — испарение капли оксида. Это справедливо при наличии пересыщения конденсирующихся паров. Термодинамические оценки подтверждают выполнение этого условия для анализируемых систем.

Для массовой концентрации кислорода (C_{O_2}) в присоединенном объеме частицы горючего (V_p) имеем

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{\xi} \frac{dC_f}{dt} + \frac{1}{\xi_3} \frac{dC_g}{dt}, \quad (5)$$

где $\xi_3 = \nu_g \mu_g / \nu_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}$. Первое слагаемое в (5) определяет динамику изменения концентрации кислорода за счет реакции горения металла с образованием субоксида (C_g), второе слагаемое — скорость потребления кислорода в реакции химической конденсации.

Запишем систему (1)–(5) для частиц алюминия. Для мелких частиц Al воспользуемся кинетической схемой горения, предложенной в работах [26, 27]. В этом случае основным субоксидом газофазного горения алюминия является Al_2O :



где M — конденсирующаяся частица, q_1, q_2 — тепловые эффекты реакций.

С учетом начальных условий $r_p(t=0) = r_{p0}$, $C_g(t=0) = 0$, $n_z(t=0) = n_{z0}$, $r_c(t=0) = 0$, $C_{\text{O}_2}(t=0) = C_{\text{O}_2}^0$ из (1)–(5) получаем систему уравнений для определения динамики изменения радиуса частиц Al (r_p) и Al_2O_3 (r_c), массовых концентраций окислителя (C_{O_2}) и субоксида ($C_{\text{Al}_2\text{O}}$) и концентрации центров конденсации (n_z) в присоединенном объеме:

$$r_p \frac{dr_p}{dt} = - \frac{4\mu_{\text{Al}}}{\mu_{\text{O}_2} \rho_{\text{Al}}} D C_{\text{O}_2}, \quad (1a)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}} = \frac{\mu_{\text{Al}_2\text{O}} C_f^0}{2\mu_{\text{Al}}} \left(1 - \frac{r_p^3}{r_{p0}^3} \right) -$$

$$- \frac{4\pi\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}r_c^3n_z\mu_{\text{Al}_2\text{O}}}{3\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (2a)$$

$$\frac{dn_z}{dt} = KC_{\text{Al}_2\text{O}}C_{\text{O}_2}, \quad (3a)$$

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{v_{\text{Al}_2\text{O}}v_{\text{O}_2}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}\omega}{4\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}}C_{\text{O}_2}}{v_{\text{Al}_2\text{O}}\mu_{\text{O}_2}C_{\text{Al}_2\text{O}} + v_{\text{O}_2}\mu_{\text{Al}_2\text{O}}C_{\text{O}_2}}, \quad (4a)$$

$$C_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0 \left[1 - \frac{\mu_{\text{O}_2}C_f^0}{4\mu_{\text{Al}}C_{\text{O}_2}^0} \left(1 - \left(\frac{r_p}{r_{p0}} \right)^3 \right) \right] - \frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{Al}_2\text{O}}} C_{\text{Al}_2\text{O}}. \quad (5a)$$

Система уравнений (1a)–(5a) решалась численно. Результаты расчетов r_p , n_z , r_c , $C_{\text{Al}_2\text{O}}$ представлены в зависимости от безразмерного времени $\tau = t/t_g$, где $t_g = \rho_{\text{Al}}r_{p0}^2\mu_{\text{Al}_2\text{O}}/8\mu_{\text{Al}}C_{\text{O}_2}^0D$ — время диффузионного горения частицы (до Al_2O) в отсутствие расходования кислорода. Коэффициенты переноса и параметры газовой и конденсированной фаз рассчитывались при температурах горения (см. табл. 3). Принималось $n_{z0} = 0$, $\omega = 0.1$ [26].

Численный эксперимент позволил выявить два предельных режима образования конденсированной фазы для крупных ($r_p >$

20 мкм, первый режим) и мелких ($r_p < 2$ мкм, второй режим) частиц Al . Переход от одного режима к другому полностью происходит в интервале размеров $r_p = 2 \div 20$ мкм. Для крупных частиц (рис. 3) вблизи $\tau = 0$ концентрация молекул Al_2O в присоединенном объеме (кривая 2) начинает быстро возрастать (зародышей мало, потребление Al_2O мало). Появление со скоростью $W_z \sim dn_z/dt$ новых центров конденсации приводит к увеличению скорости конденсации субоксида $W_c \sim d(m_cn_z)/dt$ по сравнению со скоростью горения частицы с образованием Al_2O $W_p \approx d(m_p n_p)/dt$, и концентрация $C_{\text{Al}_2\text{O}}$ уменьшается до нуля. В этой области размеров частиц выполняется неравенство $W_p < W_c$. Скорость образования конденсированных продуктов определяется наиболее медленным процессом — горением частицы металла (W_p). Частицы оксида растут в течение всего времени горения частицы металла (кривая 1) и за это время достигают максимального размера (d_c^{max}) (кривая 3).

Для частиц размером $r_p < 2$ мкм выполняется неравенство $W_p > W_c$ (рис. 4). В этом случае конденсация в присоединенном объеме лимитируется не скоростью горения частицы, а кинетикой конденсации W_c (процессы (3a) и (4a)). Частицы сгорают раньше, чем заканчивается конденсация Al_2O в присоединенном объеме.

Смена режима горения не оказывает существенного влияния на дисперсность продуктов сгорания. На рис. 5 приведены расчетные зави-

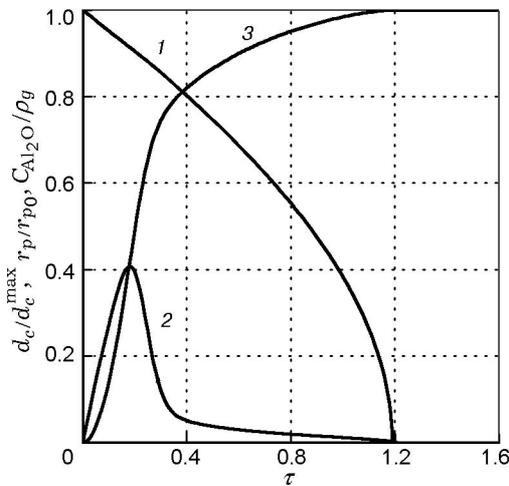


Рис. 3. Расчетные зависимости $C_{\text{Al}_2\text{O}}$, d_c , r_p от времени ($r_{p0} = 20$ мкм):
1 — r_p/r_{p0} , 2 — $C_{\text{Al}_2\text{O}}/\rho_g$, 3 — d_c/d_c^{max}

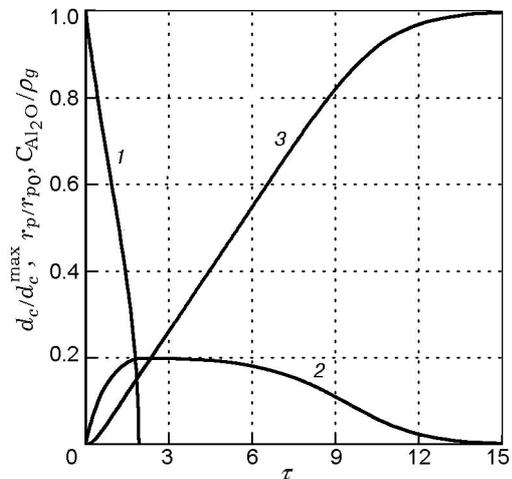


Рис. 4. Расчетные зависимости $C_{\text{Al}_2\text{O}}$, d_c , r_p от времени ($r_{p0} = 2$ мкм):
1 — r_p/r_{p0} , 2 — $C_{\text{Al}_2\text{O}}/\rho_g$, 3 — d_c/d_c^{max}

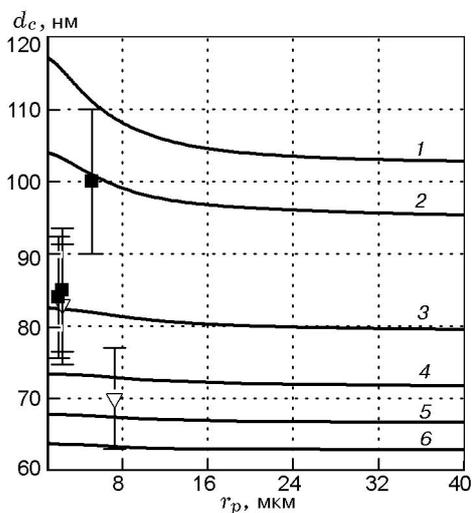


Рис. 5. Зависимость диаметра частиц Al_2O_3 от размера частиц Al при $C_f = 0.2 \text{ кг/м}^3$ и вариации $c_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^0/\rho_g$:

1 — $c_{\text{O}_2} = 0.15$ (1.1); 2 — $c_{\text{O}_2} = 0.2$ (1.46); 3 — $c_{\text{O}_2} = 0.4$ (2.93); 4 — $c_{\text{O}_2} = 0.6$ (4.39); 5 — $c_{\text{O}_2} = 0.8$ (5.85); 6 — $c_{\text{O}_2} = 1.0$ (7.31), в скобках приведен коэффициент избытка окислителя α^* ; треугольники — эксперимент ($C_f = 0.62 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 4.8 \text{ мкм}$) и $C_f = 0.70 \text{ кг/м}^3$ ($d_{10} = 14.6 \text{ мкм}$), см. табл. 2); квадраты — эксперимент работы [7] ($d_{10} = 4.0, 4.3$ и 10.4 мкм , $\alpha^* < 1$)

симости диаметра частиц оксида (d_c) от размера частиц металлического горючего (r_p) при $C_f = 0.2 \text{ кг/м}^3$ и различных концентрациях кислорода в газовой смеси. Во всей расчетной области для обеспечения 100%-й полноты сгорания металла коэффициент избытка окислителя $\alpha^* = C_{\text{O}_2}^0/\xi C_f$ выбирался больше единицы. На рисунке представлены также экспериментальные данные работы [7] (квадраты), в которой исследовались продукты сгорания газозвесей порошков Al размером $d_{10} = 4.0, 4.3, 10.4 \text{ мкм}$ в пылевых пламенах с избытком горючего, и результаты наших исследований (треугольники) для Al размером $d_{10} = 4.8$ и 14.6 мкм при $C_f = 0.62$ и 0.70 кг/м^3 соответственно. Недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет сделать надежный вывод о существовании зависимости $d_c = f(d_p)$ в исследованном диапазоне размеров частиц горючего. С учетом 10%-й погрешности определения характерного размера частиц оксидов металла экспериментальные данные на рис. 5 свидетельствуют или о слабой зависимости размера частиц продуктов сгорания от размера частиц исходного металла, или об отсутствии этой за-

висимости.

Увеличение размера частиц продуктов сгорания при уменьшении размера частиц металла в переходной области ($2 < r_p < 20 \text{ мкм}$), которое особенно заметно для значений коэффициента избытка окислителя, близких к единице, обусловлено, на наш взгляд, изменением условий конденсации. В этой области размеров начинает выполняться неравенство $W_p \geq W_c$. Кислород потребляется прежде всего реакцией горения, которая поставляет Al_2O в присоединенный объем со скоростью, превышающей скорость его расхода. Скорость химической конденсации ($dm_c n_z/dt = m_c dn_z/dt + n_z dm_c/dt$) становится определяющей. При $\alpha^* \approx 1$ становится значимым направление расходования окислителя. За потребление кислорода конкурируют процессы зародышеобразования (dn_z/dt) и роста частиц (dm_c/dt). Если скорость зародышеобразования выше скорости роста оксидных частиц, то продукты горения металлической частицы будут расходоваться преимущественно на образование новых зародышей и следует ожидать уменьшения размера частиц конденсированной фазы. В противном случае продукты горения будут преимущественно конденсироваться на уже возникших центрах конденсации, что приведет к увеличению размера частиц оксида металла.

С увеличением концентрации кислорода в присоединенном объеме размер частиц конденсированной фазы уменьшается (см. рис. 5). Поскольку нами принято, что $T_g = \text{const}$ (определяется температурой фазового перехода оксидов), то уменьшение d_c при росте $C_{\text{O}_2}^0$ может быть объяснено увеличением числа активных зародышей в присоединенном объеме ($dn_z/dt \sim C_{\text{O}_2}$).

Результаты расчетов зависимости $d_c = f(C_f^0)$ (линия на рис. 6) хорошо согласуются с экспериментальными данными (точки на рис. 6). Увеличение d_c с ростом C_f^0 ($r_{p0} = \text{const}$), на наш взгляд, обусловлено уменьшением присоединенного объема, приходящегося на одну частицу ($V_p \sim 1/n_p \sim 1/C_f^0$), а следовательно, и числа зародышей конденсированной фазы $N_z = n_z V_p$. Это приводит к увеличению d_c ($m_c = m_p \xi / N_z$, $m_p = \text{const}$, N_z уменьшается, m_c растет). В предельном случае очень низких концентраций горючего (одиночная частица металла, неограниченный присо-

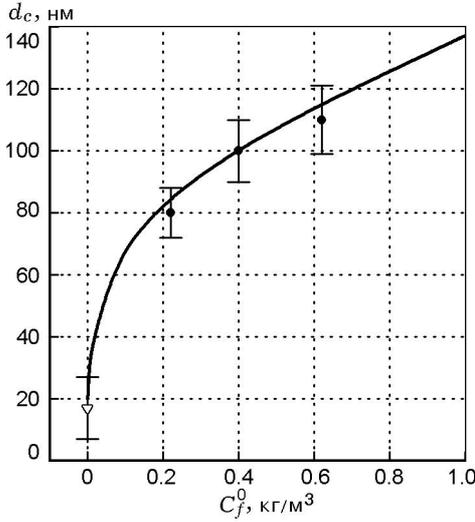


Рис. 6. Зависимость размера частиц продуктов сгорания Al от массовой концентрации металла ($r_p = 2.4$ мкм, $C_{O_2} = 27\%$):

точки — эксперимент (табл. 4); треугольник — эксперимент [27] ($d_{10} = 4$ мкм, $d_c = 17$ нм); сплошная линия — расчет по модели (1а)–(5а)

единенный объем) следует ожидать образования частиц продуктов сгорания минимального размера. Этот вывод подтверждают результаты экспериментальных исследований дисперсности продуктов сгорания одиночных частиц Al [28, 29]. Для частицы Al диаметром 4 мкм (напомним, что в наших экспериментах использовался порошок Al с характерным размером частиц $d_{10} = 4.8$ мкм) были получены частицы Al_2O_3 с характерным размером $d_{10} = 17$ нм (см. рис. 6).

На рис. 7 приведены аппроксимации расчетных зависимостей $d_c = d_c(C_f^0)$ и $d_c = d_c(C_{O_2}^0)$ обобщенной зависимостью $d_c = d_c(\alpha^*)$, где $\alpha^* = C_{O_2}^0 / \xi C_f^0$. Расчеты проведены для режима $W_p < W_c$ ($r_p = 20$ мкм). В области $1 < \alpha^* < (4 \div 5)$ расчетные данные можно аппроксимировать зависимостью $d_c \sim (\alpha^*)^{-1/2}$ (кривая 1). Для более высоких значений α^* лучшей аппроксимацией является $d_c \sim (\alpha^*)^{-1/4}$ (кривая 2).

При больших избытках окислителя в газозвеси ($\alpha^* \gg 1$) можно пренебречь выгоранием кислорода в присоединенном объеме, и тогда система уравнений (1а)–(5а) позволяет аналитически установить связь размера частиц оксида с параметрами газозвеси. В предположении $C_{O_2} \gg C_{Al_2O}$ уравнение (4а) можно переписать

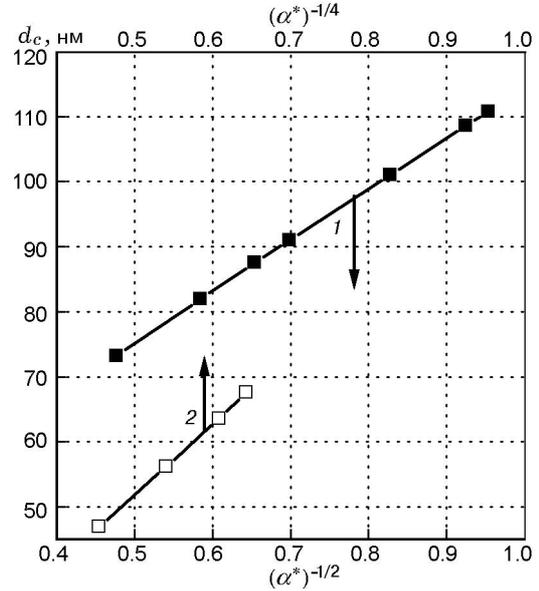


Рис. 7. Зависимость размера частиц оксида Al от коэффициента избытка окислителя ($1 < \alpha^* < 25$):

точки — расчет по модели (1а)–(5а); сплошная линия — линейная аппроксимация результатов численных расчетов: 1 — $1 < \alpha^* < 5$; 2 — $\alpha^* > 5$

в виде

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{v_{Al_2O} \mu_{Al_2O_3} \omega C_{Al_2O}}{4 \rho_{Al_2O_3} \mu_{Al_2O}}. \quad (46)$$

Концентрация субоксидов для предельных случаев горения ($W_p \ll W_c$ и $W_p \gg W_c$) в момент сгорания частицы металла ($r_p = 0$) равна

$$C_{Al_2O} = \quad (26)$$

$$= \begin{cases} \frac{C_f^0 \mu_{Al_2O}}{2 \mu_{Al}} - \frac{4 \pi \rho_{Al_2O_3} r_{c0}^3 n_z^{\max} \mu_{Al_2O}}{3 \mu_{Al_2O_3} W_p} = 0, & W_p \ll W_c, \\ \frac{C_f^0 \mu_{Al_2O}}{2 \mu_{Al}}, & W_p \gg W_c. \end{cases}$$

Исключив из уравнений (46) и (3а) концентрацию C_{Al_2O} и проинтегрировав по времени от нуля до окончания горения, получим связь между концентрацией зародышей и размером частиц оксида:

$$n_z = \begin{cases} \frac{4\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} K C_{\text{O}_2}^0 \mu_{\text{Al}_2\text{O}}}{v_{\text{Al}_2\text{O}} \omega \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}} r_{c0} = n_z^{\max}, \\ \frac{4\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} K C_{\text{O}_2}^0 \mu_{\text{Al}_2\text{O}}}{v_{\text{Al}_2\text{O}} \omega \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}} r_c, \end{cases} \quad \begin{matrix} W_p \ll W_c, \\ W_p \gg W_c. \end{matrix} \quad (6)$$

Из (26) и (6) для режима $W_p \ll W_c$ имеем:

$$r_{c0}^4 = \frac{C_f^0 \xi v_{\text{Al}_2\text{O}} \omega \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{C_{\text{O}_2}^0 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 K 8\pi \mu_{\text{O}_2} \mu_{\text{Al}_2\text{O}}} = \frac{v_{\text{Al}_2\text{O}} \omega \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{\alpha^* \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 K 8\pi \mu_{\text{O}_2} \mu_{\text{Al}_2\text{O}}}, \quad (7)$$

где $\alpha^* = C_{\text{O}_2}^0 / \xi C_f^0$ и $\xi = 3\mu_{\text{O}_2} / 4\mu_{\text{Al}}$ — массовый стехиометрический коэффициент. Интегрируя уравнение (2) для субоксида от $C_{\text{Al}_2\text{O}}^*$ до нуля (напомним, что частица металла к этому времени уже сгорела и $C_f = 0$, $dC_f/dt = 0$), с учетом (6) для режима $W_p \gg W_c$ получим выражение для r_{c0} , идентичное (7). Зависимость (7) хорошо согласуется с аппроксимацией численного решения системы (1а)–(5а) при больших значениях $\alpha^* (r_{c0} \sim (\alpha^*)^{-1/4}$, кривая 2 на рис. 7).

Отметим, что расчет средних размеров наночастиц оксидов других металлов (Zr, Ti, Fe) по модели (1)–(5) при тех же значениях ω , аналогично подобранных константах скорости зародышеобразования (K) и соответствующих значениях стехиометрических коэффициентов, температур горения (см. табл. 3) и макропараметров взвеси дают значения, отличающиеся не более чем на 10 ÷ 90 % от наблюдаемых в экспериментах (табл. 5).

Таблица 5
Экспериментальные и рассчитанные
размеры наноксидов

Оксид	T_g , К	Субоксид	d_{10} , нм	
			расчет	эксперимент
ZrO ₂	3 580	ZrO	38	20
TiO ₂	3 100	TiO	44	40
Fe ₂ O ₃	1 800	FeO	45	61

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опираясь на экспериментальные и теоретические результаты настоящей работы и литературные данные, проанализируем влияние основных характеристик ламинарного пылевого пламени металлических частиц на дисперсность продуктов сгорания.

Важнейшей характеристикой дисперсной системы является размер частиц. Результаты наших исследований позволяют сделать вывод, что для свободных ламинарных пылевых пламен металлов с избытком окислителя отсутствует заметная зависимость дисперсности продуктов сгорания от начальной дисперсности горючего в исследованном диапазоне размеров частиц. К такому же выводу пришли авторы работы [7], экспериментально исследовавшие дисперсность продуктов сгорания газозвесей порошков Al ($d_{10} = 4.0, 4.3, 10.4$ мкм) в условиях избытка горючего. Для одиночных частиц Al зависимость размера частиц продуктов сгорания от размера горячей частицы была обнаружена в экспериментах [28, 29]. При изменении начального размера частицы от $d_{10} = 4.0$ мкм до $d_{10} = 340.0$ мкм диаметр частиц Al₂O₃ увеличился от 17 до 68 нм. Эти результаты подтверждают принципиальную возможность управления дисперсностью наноксидов варьированием начального размера частиц. Любопытно, что в отличие от Al для гетерогенно горящих частиц Ti корреляция между диаметром частиц TiO₂ и диаметром исходных частиц Ti не обнаружена [28].

Оценивая перспективы управления дисперсностью продуктов сгорания металлов путем варьирования исходного размера частиц горючего, отметим следующее. Развиваемый авторами метод газодисперсного синтеза основан на сжигании газозвесей частиц металлов. Для этих целей используются частицы металла диаметром $d_{10} < 20$ мкм. Это обусловлено несколькими причинами.

1. Самоподдерживающееся горение (как диффузионные, так и предварительно перемешанные пламена) возможно, когда концентрация пыли превышает нижний концентрационный предел распространения пламени. Например, для ЛДПФ Al ($d_{10} \approx 5$ мкм) этот предел составляет $C_f^0 \approx 0.2$ кг/м³ и увеличивается с ростом d_{10} [9]. Объясняется это уменьшением нормальной скорости пламени по газозвеси частиц с увеличением их размера [11]. Таким

образом, с ростом размера частиц горючего для получения самоподдерживающегося пламени требуется повышение концентрации частиц. При скоростях движения газозвеси частиц на выходе из горелки до 1 м/с (скорость ограничена условиями ламинарности потока и стабилизации пламени) наблюдается заметная седиментация крупных частиц, что приводит к их выпадению из потока и развалу факела. Чтобы избежать этого, необходимо использовать высокоскоростные, как правило, турбулентные потоки, стабилизацию пылевого пламени на плохообтекаемых телах или с помощью зон рециркуляции, что приводит к полидисперсности продуктов сгорания [8].

2. Другая причина использования мелких частиц Al — это практически полное отсутствие в продуктах их сгорания микродисперсной моды (частиц Al_2O_3 размером, близким к размеру исходных частиц Al), которая для более крупных частиц обусловлена накоплением оксида на поверхности горящей металлической частицы [4].

При уменьшении размера частиц горючего следует ожидать изменения режима горения частиц металла от контролируемого диффузией к кинетическому. Для пылевого пламени частиц Al смена режимов горения может происходить уже при $r_p \approx 2 \div 3$ мкм. Об этом свидетельствуют опытные данные [6, 30] по горению частиц Al размером $r_p \approx 2 \div 3$ мкм, в которых был зафиксирован кинетический режим горения частиц. Переход в кинетический режим горения мелких частиц Al теоретически предсказывали авторы работ [31, 32]. В пользу этого свидетельствуют также оценки скоростей массообмена и химической реакции [19]. Смена режима горения может изменить соотношение между скоростями горения (W_p) и конденсации (W_c). В рамках применимости нашей теоретической модели для процесса конденсации, контролируемого как скоростью горения частицы ($W_p \ll W_c$), так и кинетикой конденсации ($W_p \gg W_c$), отсутствует зависимость дисперсности продуктов сгорания от размера частиц горючего. Это позволяет предположить, что режим горения частицы (диффузионный или кинетический) не будет влиять на размер частиц продуктов сгорания.

Принимая во внимание изложенные выше ограничения сверху на размер частиц горючего ($d_{10} < 20$ мкм), отсутствие зависимости (эксперимент с частицами Ti [28], эксперимент с

газовзвесями частиц Al [7] и наш эксперимент) и слабую (для одиночных частиц Al — $d_c \sim \log_{10}(d_{10})$ [28, 29]) зависимость дисперсности продуктов сгорания от размера частиц горючего, следует признать, что варьирование размера частиц исходного горючего не может эффективно использоваться для управления дисперсным составом целевых продуктов газодисперсного синтеза наноксидов металлов.

Возможности управления дисперсностью продуктов сгорания путем изменения концентраций горючего и окислителя в пылевом пламени также весьма ограничены. Во-первых, эти параметры достаточно слабо влияют на средний размер ($d_c \sim \sqrt{C_f^0}$ и $d_c \sim 1/\sqrt{C_{\text{O}_2}^0}$ при $\alpha^* < 4$ и еще слабее при $\alpha^* > 4$), во-вторых, область их изменения ограничена. Массовая концентрация горючего ограничена снизу концентрационным пределом распространения пламени по газозвеси частиц металла (для Al — $C_f^0 \approx 0.2$ кг/м³). Верхний предел определяется из условия равенства коэффициента избытка окислителя единице (необходимо обеспечить 100%-ю полноту сгорания горючего). Для ЛППФ алюминия в чистом кислороде — $C_f^0 \approx 1.4$ кг/м³. Например, в чистом кислороде при $C_f^0 = 0.2 \div 1.4$ кг/м³ характерный размер частиц изменяется (численные оценки по нашей модели) в диапазоне $d_c = 64 \div 120$ нм. Предельное значение концентрации кислорода в газозвеси имеет естественный предел — чистый кислород. Нижний предел концентрации кислорода определяется условием полноты сгорания металла ($\alpha^* > 1$).

Слабое воздействие внешних параметров на дисперсность оксидов является положительным моментом для технологии, поскольку отсутствуют жесткие требования к стабильности параметров пылевого пламени. Но, с другой стороны, это обстоятельство ограничивает возможность существенного варьирования размера целевого наноксида за счет изменения внешних параметров.

В связи с изложенным уместно привести разработанный нами [3] способ влияния на дисперсные свойства продуктов газодисперсного синтеза, основанный на управлении процессом зародышеобразования. Независимо от механизма конденсации (гомогенной, гетерогенной, химической) первоочередное значение для фазообразования имеет возникновение центров конденсации, т. е. процесс нуклеации. При нали-

Таблица 6

Влияние примесей на дисперсность продуктов горения Al в режиме ЛДПФ

Примесь	d_{10} , нм	d_{20} , нм	d_{30} , нм	D , нм	σ	d_{50} , нм	d_m , нм	S_c , $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$
5 % C	34	39	46	19	0.53	30	30	5.6
2.5 % AlF_3	45	57	68	35	0.63	40	30	5.1
5 % Ba	69	81	95	42	0.57	60	40	3.4
5 % NH_4Cl	50	61	74	40	0.65	41	30	4.6
100 % Al	103	126	150	73	0.62	77	62	2.1

чи в среде ионов и заряженных кластеров их роль в процессах нуклеации заключается в изменении свободной энергии зародышей конденсированной фазы, которая играет фундаментальную роль в процессах образования новой фазы [22, 23, 33, 34]. Чтобы изучить условия образования конденсированной фазы в зоне горения пылевого пламени, нами были проведены эксперименты для определения влияния примесей в составе основного горючего на дисперсный состав продуктов сгорания. Использовались следующие механические смеси: 95 % Al + 5 % C, 95 % Al + 5 % Ba, 97.5 % Al + 2.5 % AlF_3 , 95 % Al + 5 % NH_4Cl [3]. В качестве примесей выбраны элементы и химические соединения, которые или обладают высокой степенью сродства к электронам ($\epsilon_C = 1.26$ эВ, $\epsilon_F = 3.4$ эВ, $\epsilon_{Cl} = 3.61$ эВ) и легко присоединяют к себе свободные электроны, образуя электроотрицательные ионы, или имеют низкую работу выхода электронов из металла. Для бария она равна 2.49 эВ. Эксперименты проводили в режиме ЛДПФ алюминия со следующими параметрами: объемный расход азота $W_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ м³/с, объемный расход кислорода в обдуве $W_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ м³/с, $C_f = 0.4$ кг/м³, $d_{10} = 4.8$ мкм. Результаты дисперсного анализа отобранных проб в сопоставлении с результатами для чистого алюминия представлены в табл. 6.

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 1, 2, 4 и 6, следует, что результаты, полученные путем варьирования параметров пылевого пламени и путем влияния на условия конденсации в зоне горения, имеют принципиальные отличия. При этом удалось изменить не только средние размеры частиц и соответственно удельную поверхность продуктов горения, но и уменьшить модовый размер (d_m) в 1.5–2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что размеры частиц оксидов — продуктов газофазного горения Al, Fe, Zr, Ti близки для всех перечисленных металлов. Их средние размеры лежат в диапазоне $30 \div 100$ нм.

Распределение наночастиц оксидов по размерам для Al, Fe, Ti, Zr подчиняется логарифмически-нормальному закону. При различных способах организации сжигания (ЛДПФ и ЛППФ) положение максимума функции распределения частиц в исследованном экспериментально диапазоне изменения параметров газозвеси частиц Al остается практически неизменным ($d_m \approx 50 \div 70$ нм). Влияние исследованных параметров на дисперсность продуктов сгорания Al сводится в основном к изменению ширины функции распределения частиц по размерам ($0.3 < \sigma < 0.7$).

Предложенная в работе модель горения газозвеси монодисперсных мелких ($d_{10} < 20$ мкм) частиц металла позволила выявить возможность конденсации продуктов горения металла в присоединенном объеме горящей частицы в двух предельных режимах, контролируемых или скоростью горения частицы металла (крупные частицы, $W_p \ll W_c$), или скоростью конденсации продуктов газофазного горения металла (мелкие частицы, $W_p \gg W_c$). Влияние параметров газозвеси (d_{10} , C_f^0 , $C_{O_2}^0$) на дисперсность продуктов сгорания практически не зависит от режима конденсации, за исключением значений коэффициента избытка окислителя $\alpha^* \approx 1$, когда в переходной области (между двумя предельными режимами конденсации) начинает сказываться расходование окислителя в присоединенном объеме.

Показано, что размер частиц горючего ($d_{10} < 20$ мкм) слабо влияет на дисперсность продуктов сгорания в условиях ламинарного

пылевого факела. Влияние массовых концентраций горючего и окислителя не сильнее, чем $d_c \sim \sqrt{C_f^0/C_{O_2}^0}$, и уменьшается с увеличением избытка окислителя (см. рис. 7 и формулу (7)). Учитывая технологические ограничения на диапазоны концентраций горючего и окислителя и диапазон размеров частиц горючего в ламинарном пылевом пламени, а также обнаруженное слабое влияние этих параметров на дисперсность оксидов, мы считаем, что управление дисперсностью целевых продуктов синтеза путем варьирования данных параметров малоперспективно. Выбор этих параметров определяется условиями получения стационарных самоподдерживающихся пылевых пламен и осуществления требуемого теплового режима реактора.

В то же время в реализуемом при газодисперсном синтезе диапазоне параметров факел-реактор представляет собой перспективный прообраз производительной технологии синтеза чистых нанопорошков оксидов металлов со сферическими частицами размером $30 \div 100$ нм.

Эффективным способом изменения дисперсности продуктов сгорания металлов в пылевом пламени является управление процессами зародышеобразования в зоне конденсации продуктов сгорания. Предложенный подход основан на предположении, что при высоких температурах в зоне горения пылевого пламени металлов существенную роль начинает играть ионизация среды (тепловая, захват электронов, примеси). Ионы служат центрами конденсации, и повышение их концентрации приведет к увеличению дисперсности продуктов сгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Альтман И. С. Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 24–34.
2. Poletayev N. I., Zolotko A. N., Florko A. V., Vovchuk J. I., Nazarenko A. A. Combustion synthesis and investigation of metal oxide nanopowders properties // Chemical Engineering — A Key Technology Serving Mankind: Proc. of 3rd European Congress of Chemical Engineering. — Nuremberg, 2001.
3. Zolotko A. N., Poletayev N. I., Vovchuk J. I., Florko A. V. Nanoparticles formation by combustion techniques: gaseous dispersed synthesis of refractory oxides // Gas Phase Nanoparticle Synthesis / C. Granqvist, L. Kish, W. Marlow (Eds). — London: Springer, 2005. — P. 123–156.
4. Полетаев Н. И., Флорко А. В. Излучательные характеристики пылевого факела алюминия. Конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 4. — С. 49–58.
5. Vovchuk J. I., Poletayev N. I. The temperature field of a laminar diffusion dust flame // Combust. and Flame. — 1994. — V. 99. — P. 706–712.
6. Ageev N. D., Goroshin S. V., Vovchuk J. I., Poletayev N. I., Shoshin Yr. L. The premixed aluminium dust laminar flame structure // Flame Structure / O. P. Korobeinichev (Ed.). — Novosibirsk: Nauka, 1991. — V. 1. — P. 213–218.
7. Ягодников Д. А., Гусаченко Е. И. Экспериментальные исследования дисперсности конденсированных продуктов сгорания аэрозвеси частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 33–41.
8. Малинин В. И., Коломин Е. И., Антипин И. С. Воспламенение и горение аэрозвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 5. — С. 41–51.
9. Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И. Стационарное горение газозвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный факел // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 6. — С. 54–63.
10. Poletayev N. I., Vovchuk J. I. Particularities of the laminar diffusion dust flames // Intern. Conf. on Combustion and Detonation: Zel'dovich Memorial II, 2004: Proc. — Moscow, 2004. — P. 11–15.
11. Агеев Н. Д., Горошин С. В., Золотко А. Н., Полетаев Н. И., Шошин Ю. Л. Скорость стационарного пламени в газозвесах алюминия // Горение гетерогенных и газовых систем: материалы IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, 1989 г. — Черноголовка, 1989.
12. Shevchuk V. G., Boychuk L. V., Coroshin S. V., Kostyshin Yu. N. Comparative research of the flame propagation in Boron and Al, Mg, Zr, Fe dust clouds // Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels / K. K. Kuo, R. Pein (Eds). — CRC Press, 1993. — P. 524.
13. Графические методы обработки данных. Метод вероятностных сеток: ГОСТ 11.008-75. — М.: Изд-во стандартов, 1985.
14. Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Шевчук В. Г., Полетаев Н. И. Воспламенение и горение газозвесей (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 3–14.
15. Головкин В. В., Полетаев Н. И., Флорко А. В. Роль излучения в тепловом балансе ламинарного диффузионного факела железа // Физика аэродисперсных систем. — 2004. — Вып. 41. — С. 211–223.

16. Ильченко Э. П., Полетаев Н. И., Флорко А. В., Флорко Т. А. Изучение характеристик пылевых пламен частиц циркония // Физика аэродисперсных систем. — 2007. — Вып. 42. — С. 66–75.
17. NIST Standard Reference Database Number 69. — June 2005 Release // NIST chemistry Web-Book, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
18. Золотко А. Н., Флорко А. В. Исследование механизма горения частиц металлов спектральными методами // Теплообмен в химически реагирующих системах: материалы школы-семинара. — Минск, 1989. — 4 ч. — С. 87–94.
19. Полетаев Н. И., Флорко А. В. Спектральные исследования газового компонента пылевого факела частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 72–79.
20. Сидоров А. Е., Кондратьев Е. Н., Бойчук Л. В., Шевчук В. Г. Горение алюминиевой пыли при больших концентрациях горячего // Горения и плазмохимия. — 2005. — Т. 3, № 3. — С. 221–226.
21. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. — Oxford, 2000.
22. Куни Ф. М., Шекин А. К., Грини Ф. П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния // Успехи физ. наук. — 2001. — Т. 171, № 4. — С. 345–385.
23. Fisenko S. P., Kane D. B., El-Shall M. S. Kinetics of ion-induced nucleation in a vapor-gas mixture // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 123. — 104704.
24. 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.
25. Флорко А. В. О причинах слабой чувствительности дисперсности продуктов сгорания металлических горючих к изменению внешних параметров // Физика аэродисперсных систем. — 1996. — Вып. 35. — С. 35–41.
26. Гремячкин М. В., Истратов А. Г., Лейпунский О. И. Модель горения мелких капель металла // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 31, № 3. — С. 366–374.
27. Гремячкин В. М., Истратов В. Г. Горение частиц алюминия // Современные проблемы химической и радиационной физики: науч.-техн. сб. — Черноголовка: ОИХФ РАН, 2009. — С. 211–214.
28. Карасев В. В., Онищук А. А., Хромова С. А., Глотов О. Г., Зарко В. Е., Пилюгина Е. А., Тсай Ч. Ц. Образование наночастиц оксида металла при горении частиц титана и алюминия // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 33–47.
29. Глотов О. Г., Онищук А. А., Карасев В. В. и др. Размер и морфология нанооксидного аэрозоля, образующегося при горении частицы алюминия // Докл. АН. — 2007. — Т. 412, № 2. — С. 206–209.
30. Goroshin S., Fomenko I., Lee J. H. S. Burning velocities in fuel rich aluminum dust clouds // Twenty Sixth Symp. on Combustion, 1996. — The Combustion Inst., 1996. — P. 1061–1067.
31. Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air // Combust. and Flame. — 2009. — V. 156, N 1. — P. 5–13.
32. Mohan S., Trunov M. A., Drelzin E. L. On possibility of vapor-phase combustion for fine aluminum particles // Combust. and Flame. — 2009. — V. 156, N 11. — P. 2213–2216.
33. Vishnyakov V. I. Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasma // Phys. Rev. — 2008. — E 78.1.
34. Doroshenko J. A., Poletaev N. I., Vishnyakov V. I. Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // Phys. Plasmas. — 2009. — V. 16, N 9. — 094504.

*Поступила в редакцию 25/II 2010 г.,
в окончательном варианте — 3/IX 2010 г.*