

УДК 536.46

О ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ БОРА

Г. В. Ермолаев, А. В. Зайцев

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
zaitsev@itam.nsc.ru

Высокая массовая и объемная теплота сгорания делают бор перспективным компонентом твердого топлива для воздушно-реактивных двигателей. Его применение ограничивается сложностью организации горения с высокой полнотой сгорания. Экспериментальные исследования горения одиночных частиц бора демонстрируют массу уникальных особенностей, нехарактерных для других материалов: плавающую температуру воспламенения, две стадии горения, радикальное снижение скорости горения при переходе к размеру частиц в несколько микрометров и менее. Модели, пытающиеся охватить весь диапазон температур, концентраций и размеров частиц, физически не очевидны, сложны для воспроизведения и не обладают необходимой для решения практических задач точностью. В работе предлагается простая диффузионная модель горения частиц бора, хорошо описывающая горение частиц размером 34.5 и 44.2 мкм при температурах выше 2240 К.

Ключевые слова: бор, горение, диффузия.

DOI 10.15372/FGV20180408

ВВЕДЕНИЕ

Бор является перспективным компонентом твердого топлива для воздушно-реактивных двигателей. Несмотря на уникальные энергетические свойства и огромные перспективы использования, практическое его применение затруднено, что связано прежде всего с низкой полнотой сгорания в воздушно-реактивном двигателе. Исследование горения бора в лабораторных условиях началось с конца 1960-х годов и продолжается до сих пор [1–8].

Первой и наиболее информативной в этой области является работа [1]. В ней исследовалось горение частиц бора диаметром $d_p = 34.5$ и 44.2 мкм в плоской горелке в 11 экспериментальных условиях: одновременно варьировались температура пламени горелки, концентрации кислорода, воды, аргона, углекислого газа. Количества экспериментальных точек оказалось недостаточно для полноценного отображения даже части зависимостей скорости горения от указанных параметров. Тем не менее в работе наиболее полно описан процесс горения частиц бора в высокотемпературном потоке газа, приведены длительности стадий горения, найдены температуры воспламенения в различных условиях, нижние концентрации кислорода, при которых происходит горение. Все эксперименты проводились при темпера-

турах $2240 \div 2870$ К. Спектрометрические исследования продуктов сгорания показали наличие в продуктах сгорания VO и VO_2 без следов присутствия каких-либо других продуктов реакции.

В работе [2] разработана оптическая методика измерения диаметра частиц при их горении. Исследовалось горение 7- и 10-микронных частиц в плоской горелке при температурах газа 1970, 2020, 2060 К. Измерения динамики изменения диаметра горящих частиц показали, что скорость горения пропорциональна диаметру частицы. Время полного сгорания составляло примерно $1.5 \div 4$ мс при $d_p = 7$ мкм и $2.5 \div 5$ мс при $d_p = 10$ мкм. В продуктах сгорания последовательно наблюдались области с белым и зеленым свечением.

В работе [3] проведено исследование горения в пламени плоской горелки частиц кристаллического, аморфного, лакированного и легированного магнием бора диаметром $2 \div 3$ мкм. Эксперименты проводились при температурах около 1780 и 1980 К. Характерное время горения частиц составляло $3 \div 5$ мс, что сравнимо с временем горения больших в несколько раз частиц из работы [2].

Более современные оптические методы исследования позволяют регистрировать горение газопорошковой струи, состоящей из транспортирующего газа и полифракционного порошка бора. Такая постановка эксперимента значи-

тельно упрощает ввод порошка в пламя горелки, но одновременно значительно затрудняет теоретическую обработку эксперимента [4, 5].

Сравнение времен горения частиц различного диаметра, проведенное в [4, 5] по данным [1–5], показало, что мелкие частицы $d_p < 10$ мкм горят значительно медленнее крупных частиц диаметром $d_p = 30 \div 100$ мкм. На графиках зависимости времени горения частицы от ее начального диаметра наблюдается излом при $d_p \approx 10$ мкм. Предполагается, что в этой области существует переход к другому, более медленному закону горения, нехарактерному для крупных частиц. Фактически единственным источником экспериментальных данных по горению больших частиц бора в горячем газе остается работа [1]. Она же является наиболее полной в плане описания экспериментальных условий и наиболее удобной для теоретической обработки по постановке эксперимента.

Горение бора демонстрирует массу труднообъяснимых особенностей, связанных как с задержкой воспламенения и его температурой, законами скорости горения, так и с наблюдаемыми при горении внешними эффектами. Попыткам теоретического описания наблюдаемых явлений посвящено большое количество работ, их подробный анализ приведен в [6]. Наиболее развитой и дающей наилучшие практические результаты на данный момент считается PSU-модель [3]. В работах [6, 7] показано, что время горения, рассчитанное по исходной PSU-модели в сухом и влажном газе [7], хорошо совпадает с экспериментальными значениями времени из работ [2, 3] при $d_p \geq 10$ мкм. Расчет по экспериментальным условиям работы [1] завышает время горения частиц размером 34 и 44 мкм в 3 ÷ 4 раза. Призванная устранить этот недостаток, представленная в [6, 7] PSU-модель уменьшает расхождение экспериментальных и расчетных времен при горении крупных частиц до 50 ÷ 100 % [1], но имеет заметно худшую предсказательную способность при $d_p \leq 10$ мкм [2, 3].

Модели горения бора [3, 6, 7], используемые для расчета горения частицы в сухой или влажной среде, включают в себя около двух десятков констант и температурных диапазонов, что сравнимо с количеством пригодных для обработки экспериментальных условий.

Необходимо также отметить, что ряд базовых физических предположений, на кото-

рых основывается исходная PSU-модель [3], не нашли экспериментального подтверждения. Прежде всего, это касается первой стадии горения, отождествляемой с процессами в жидкой пленке оксида на поверхности частицы бора и с ее испарением в виде B_2O_2 .

В частности, основное внимание в работе [8] целенаправленно уделялось именно исследованию состояния пленки оксида на поверхности образца бора в процессе воспламенения, горения и в период, ему предшествующий. В работе подробнейшим образом различными методами контролировалось состояние поверхности омически нагреваемой проволоки из бора. Несмотря на все усилия, зафиксировать или обнаружить сколько-нибудь толстый слой оксидной пленки на поверхности бора не удалось, никакой прямой связи воспламенения бора с наличием или состоянием оксида на его поверхности не найдено. Кислород присутствовал только в растворенном в материале состоянии без образования плотных оксидных слоев на поверхности материала. Авторы настолько уверены в этом, что связывают воспламенение с фазовым переходом второго рода в твердом боре. В продуктах горения фиксируются линии BO и BO_2 . В процессе горения проволочки закаливались, их состав и морфология исследовались разнообразными методами.

В работах [9, 10] исследовалось горение крупной частицы бора характерного размера 2 ÷ 3 мм, нагретой ксеноновой лампой в потоке газа заданного состава. Наблюдалось состояние поверхности горящего кусочка бора, температура поверхности измерялась многоцветным пирометрическим методом, также анализировался спектр пламени. Варьировались состав газа и его давление. Изменялась линейная скорость горения поверхности частицы. Обнаружено два режима горения: низкотемпературный с белым пламенем и образованием газообразного B_2O_3 и высокотемпературный с образованием газообразных оксидов BO и BO_2 . Помимо этого, установлено влияние ряда других параметров на температуру воспламенения, задержку воспламенения, скорость горения и т. д. Образование оксидной пленки зафиксировано в исключительных условиях — при температурах частицы, недостаточных для ее воспламенения и длительной экспозиции в потоке газа.

Более того, в работе [11] вся диагностика процесса горения основана на спектроскопии и осуществляется по инфракрасному спек-

тру B_2O_3 и наиболее сильной линии в видимом спектре VO_2 . Появление инфракрасного спектра B_2O_3 явно предшествует появлению видимого спектра VO_2 .

В классической работе [1] также проводились спектрометрические измерения продуктов реакции в диапазоне $3\,500 \div 6\,400 \text{ \AA}$. Обнаружены только линии VO и VO_2 ; спектр оксида B_2O_3 , лежащий в инфракрасной области, находился вне зоны измерения.

Таким образом, ни в одной работе [1, 8–11], касающейся горения частиц или компактных образцов бора, соединение B_2O_2 зафиксировано не было, более того, это соединение даже не упоминается. Аналогичная ситуация имеет место с оксидной пленкой, которая согласно [3] должна наблюдаться во время первой стадии горения.

Как мы уже отмечали, модели горения [3, 6, 7] оперируют значительным количеством констант. Используется масса сложных предположений о процессах в жидкой пленке оксидов, о термодинамике реакций в газовой фазе. К сожалению, предполагаемые термодинамические модели и предположения плохо согласуются с наблюдениями работ [1, 8–11].

В данной работе предлагается простая оценка скорости горения частиц бора, основанная на спектрометрических измерениях состава продуктов горения частиц и компактных образцов бора [1, 8–11] и на классической теории диффузионно контролируемых реакций.

МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ

Несмотря на большое количество теоретических работ, недостаточно внимания уделено рассмотрению базовых физических процессов, не требующих большого количества констант и математического аппарата. К примеру, при анализе экспериментальных данных [1], опираясь на формулу (1) для мгновенной скорости горения, утверждается, что частицы бора горят примерно в два раза медленнее, чем получено в расчетах по диффузионному закону горения:

$$J = 4R_0\pi\beta_j P_j = 4R_0\pi \frac{D}{RT} P \ln \frac{P}{P - X_j P}, \quad (1)$$

где J — диффузионная массовая скорость горения частицы, рассчитанная по газообразному лимитирующему компоненту j , R_0 — радиус частицы, D — коэффициент диффузии, R — газовая постоянная, P — полное давление газа

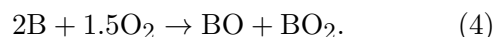
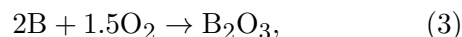
около частицы, X_j — молярная доля лимитирующего вещества на удалении от частицы. В формуле (1) использована система обозначений исходной работы [1].

Необходимо отметить, что формула (1) является частным случаем стефановского потока в сферическом случае [12]:

$$J = 4\pi R_0 \text{Nu}_D \frac{DP}{\gamma RT} \ln \frac{P - \gamma X_{1j} P}{P - \gamma X_{0j} P}, \quad (2)$$

где Nu — число Нуссельта, γ — изменение объема газообразных компонентов, отнесенное к единице объема лимитирующего компонента, X_{0j} — равновесная концентрация лимитирующего компонента на поверхности частицы, соответствующая равновесному давлению химической реакции при текущей температуре поверхности, X_{1j} — концентрация лимитирующего компонента на удалении от частицы.

При переходе от (2) к (1) использованы следующие предположения: в результате реакции происходит только поглощение кислорода из газовой фазы, образуются конденсированные оксиды, а газообразные продукты не выделяются, т. е. $\gamma = 1$, и концентрация кислорода на поверхности частицы равна нулю. Соответственно полная скорость потока направлена к поверхности частицы, что дает максимальную скорость гетерогенной реакции. Подобное предположение было оправданным для исследованного в работе [13] алюминия. Закономерно, что, применяя формулу (1), в работе [1] пришли к выводу, что частицы бора горят в несколько раз медленнее частиц алюминия. Но, как мы видим из экспериментов [1, 6–8], при горении бора выделяются газообразные оксиды B_2O_3 либо VO , VO_2 и отсутствует жидкая пленка [8–10], т. е. формула (1) к бору не применима. Как нетрудно заметить, VO и VO_2 могут быть продуктами разложения оксида B_2O_3 . Тем не менее, с целью упрощения будем предполагать два сценария горения в соответствии с приведенными в работах [1, 8–10] спектроскопическими измерениями:



Низкотемпературную реакцию (3) обозначим как сценарий 1, а высокотемпературную реакцию (4) — как сценарий 2. Для реакций (3), (4) $\gamma = 1/3$ и $-1/3$ соответственно. Выражение (2)

для реакций (3), (4) принимает соответственно вид

$$J = 12\pi R_0 \text{Nu}_D \frac{DP}{RT} \ln \frac{P - (1/3)X_1 P}{P - (1/3)X_0 P}, \quad (5)$$

$$J = -12\pi R_0 \text{Nu}_D \frac{DP}{RT} \ln \frac{P + (1/3)X_1 P}{P + (1/3)X_0 P}. \quad (6)$$

При одинаковом массовом стехиометрическом соотношении бора и кислорода в этих реакциях объемное выделение оксидов в низкотемпературном сценарии несколько ниже, чем в высокотемпературном. Соответственно результаты расчетов по формуле (1) будут значительно отличаться от (5), (6), так как скорость реакции будет заметно уменьшаться из-за отходящих от поверхности частицы потоков газообразных оксидов, что дает заметное расхождение оценок диффузионной скорости горения с экспериментом в [1].

В качестве лимитирующего компонента j будем рассматривать только кислород. В формулы (2), (5), (6) входит равновесное давление кислорода X_0 на поверхности частицы, в общем случае оно зависит от температуры поверхности и обычно много меньше атмосферного давления. Равновесное давление может различаться для сценариев реакций (3), (4). Как видно из (2), (5), (6), отличие равновесного давления от нуля приводит к тому, что горение будет возникать при превышении концентрационного порога кислорода в основном газе, соответствующего равновесному давлению химической реакции. Исчезновение в эксперименте 9 (см. далее табл. 1) визуального разделения процесса горения на первую и вторую стадии дает возможность предположить, что горение начинается сразу по второму сценарию, т. е. парциальное давление кислорода в этом эксперименте близко к равновесному давлению низкотемпературной стадии (3). Для первого сценария примем $X_0 = 0.07$ атм, для второго — $X_0 = 0$.

Экспериментальные условия и результаты работы [1], представленные в табл. 1, соответствуют высоким температурам окружающего газа, состав которого изменялся в очень широких пределах. Помимо этого, температура газа вокруг частицы в процессе горения значительно меняется, от температуры воспламенения $1850 \div 1950$ К до температуры окружающего пламени горелки и возможно выше. В связи с этой неопределенностью в расчетах мы берем

температуру газа равной температуре окружающего пламени горелки. Плотность газа и коэффициенты вязкости взяты для воздуха, а коэффициент диффузии принят равным коэффициенту самодиффузии азота при соответствующей температуре [14]. Значения этих параметров аппроксимированы линейными зависимостями

$$D = \left(\frac{5.35}{1000} (T - 2000) + 5.05 \right) \cdot 10^{-4}, \quad (7)$$

$$\eta = \left(\frac{0.19}{1000} (T - 2000) + 0.64 \right) \cdot 10^{-4} \quad (8)$$

в диапазоне $T = 2000 \div 3000$ К. Расчет числа Нуссельта осуществлялся по разности скорости истечения газа из горелки (см. табл. 1) и верхней границы скорости ввода частицы, составившей 2.5 м/с [1]:

$$\text{Nu}_D = 2 + \text{Re}^{0.5} \text{Sc}^{1/3}, \quad (9)$$

где Re , Sc — числа Рейнольдса и Шмидта. В этих предположениях изменение массы частицы от времени описывается обыкновенным дифференциальным уравнением, которое решается аналитически:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\mu_B}{3\mu_O} J. \quad (10)$$

Здесь m — масса частицы, μ_B — молярная масса (атомарного) бора, μ_O — молярная масса кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Основные экспериментальные условия и измеренное время горения [1] совместно с результатами расчетов по формулам (2)–(10) представлены в табл. 1 для частиц размером 34.5 и 44.2 мкм. Здесь T — температура газа после плоской горелки; v — скорость газа после плоской горелки; O_2 — молярная доля кислорода в пламени горелки, соответствующая X_1 в (6), (7); H_2O (Ar) — молярные доли соответствующих газов в пламени горелки; t_1 , t_2 — экспериментальное время протекания соответственно первой и второй стадии; t — полное время сгорания частицы, мс; t_{s1} и t_{s2} — полное расчетное время сгорания частицы, рассчитываемое либо только по сценарию 1, либо только по сценарию 2 без их смены в процессе горения. Всего в [1] исследовались 11 экспериментальных условий для горения частиц

Таблица 1

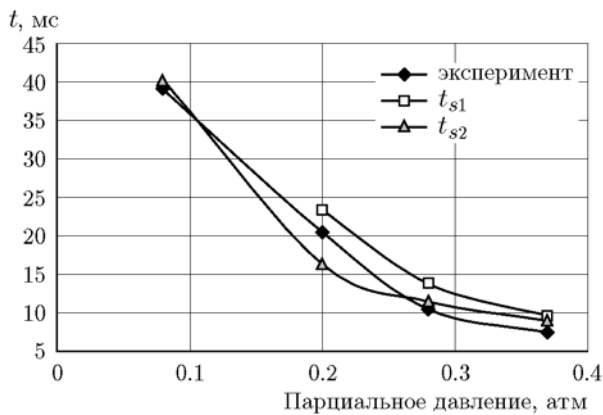
Экспериментальные условия и сравнение экспериментальных и расчетных времен сгорания частицы

Номер эксперимента	Условия эксперимента [1]				Время сгорания, мс				
					эксперимент			расчет	
	T , К	v , м/с	O_2	H_2O (Ar)	t_1	t_2	$t = t_1 + t_2$	t_{s1}	t_{s2}
$d_p = 34.5$ мкм									
1	2280	2.65	0.23	—	4.4	16.5	21	22.0	16.7
2	2430	3.4	0.2	—	4.8	15.5	20.5	23.4	16.4
3	2870	6	0.23	—	3.4	8	11.5	15.7	11.9
4	2400	3.1	0.23	(0.55)	5	17.5	22.5	19.5	14.8
5	2240	9.2	0.19	0.16	4	11	15	22.5	15.3
6	2330	11.8	0.21	0.16	3.5	10.5	14	17.9	13.0
7	2430	13.8	0.19	0.19	3.8	11	15	19.9	13.6
8	2640	22.8	0.2	0.21	2.6	7	9.5	16.2	11.4
9	2510	3.1	0.08	—	—	39	39	—	40.3
10	2490	3.65	0.28	—	3.6	10.5	14	13.8	11.5
11	2450	3.6	0.37	—	2.1	7.5	9.5	9.6	9.0
$d_p = 44.2$ мкм									
1	2280	2.65	0.23	—	5.5	20	25.5	36.1	27.4
2	2430	3.4	0.2	—	5.7	19	24.5	37.9	26.6
3	2870	6	0.23	—	5	14	19	25.2	19.1
4	2400	3.1	0.23	(0.55)	—	—	—	31.6	24.0
5	2240	9.2	0.19	0.16	7.2	—	—	35.7	24.3
6	2330	11.8	0.21	0.16	5.8	—	—	28.4	20.5
7	2430	13.8	0.19	0.19	6.1	—	—	31.5	21.5
8	2640	22.8	0.2	0.21	5.6	—	—	25.4	17.9
9	2510	3.1	0.08	—	—	—	—	—	65.4
10	2490	3.65	0.28	—	7.4	16	23.5	22.4	18.6
11	2450	3.6	0.37	—	3.3	8.5	12	15.6	14.5

двух диаметров. Эксперименты 1–3 были призваны показать влияние температуры окружающего газа на скорость горения. В эксперименте 4 азот был заменен аргоном, эксперименты 5–8 показывали влияние воды на температуру воспламенения и скорость горения, при этом одновременно значительно увеличивалась начальная скорость частицы относительно газового потока. В экспериментах 8–11 изменялась концентрация кислорода. К сожалению, система диагностики была разработана для реги-

страции более быстрых процессов, и потому большая часть частиц диаметром 44.2 мкм догорала уже за пределами области наблюдения, соответствующие времена в табл. 1 отсутствуют.

Расчетные и экспериментальные зависимости времени горения частиц размером 34.5 мкм от молярной доли кислорода при температуре пламени горелки 2400 ÷ 2500 К приведены на рисунке. К сожалению, большое количество комбинаций экспериментальных па-



Экспериментальное и расчетное время сгорания частицы размером 34.5 мкм при температуре газа 2400 ÷ 2500 К в зависимости от молярной доли кислорода в пламени горелки

раметров не позволяют построить информативные графики других зависимостей скорости горения от конкретных параметров (температуры, скорости потока, концентрации воды и так далее).

Из табл. 1 видно, что для частицы диаметром 34.5 мкм расчетные данные t_{s1} и t_{s2} хорошо коррелируют с экспериментальным временем полного сгорания частицы t . Для t_{s2} отличие от экспериментального значения t не более 20 % при всех условиях эксперимента, кроме 4, выделяющегося большим содержанием аргона в пламени горелки. Экспериментальные значения t , как правило, лежат между расчетными значениями t_{s1} и t_{s2} .

Максимальное различие в 34 % между экспериментальным временем t и расчетным t_{s2} в эксперименте 4 уже само по себе удивительно для столь упрощенной методики расчета и столь многопараметрического эксперимента. Объяснить его можно тем, что эксперимент 4 единственный со значительным, 55 %, содержанием аргона в пламени горелки. Это может сказываться на транспортных характеристиках газа, к примеру, привести к 10%-му и более отличию коэффициента диффузии от зависимости (6) и обусловить полученное отклонение расчетных данных.

Высокая скорость горения в экспериментах 5–8 объяснялась в [1] наличием в пламени горелки 16 ÷ 19 % воды. В наших расчетах (2)–(10) учитываются реакции только с окружающим частицу кислородом, наличие воды в пламени горелки во внимание не принимается,

тем не менее расчетные значения времени сгорания частиц вполне уверенно описывают экспериментальные данные. Скорость реакции увеличивается вследствие повышения скорости истечения газа из горелки до 9 ÷ 22 м/с и соответственно увеличению числа Нуссельта. Можно утверждать, что наличие воды не приводит к росту скорости горения частицы. Это наблюдалось также в экспериментах по горению компактных образцов бора [9, 10].

Расчетное время сгорания частицы по сценарию 1 в условиях эксперимента 9 очень велико, первая стадия горения в этом случае искусственно устранена заданием равновесного давления кислорода на поверхности частицы равным 0.07 атм.

К сожалению, более крупные частицы, $d_p \geq 44.2$ мкм, не успевали полностью сгореть за время пролета через область наблюдения, поэтому в работе [1] полное время сгорания в большинстве экспериментов отсутствует (см. табл. 1), но имеющиеся данные демонстрируют хорошую корреляцию с результатами расчетов.

В табл. 1 сценарии горения 1 или 2 рассматривались как равноценные процессы, беспрерывно протекающие от воспламенения и до полного сгорания частицы. В экспериментах первая стадия горения сменяется второй стадией. Механизм и условия перехода горения между двумя стадиями неизвестны и дают большой простор для различных гипотез и предположений. Логично предположить, что наш сценарий 1 соответствует первой стадии горения, а впоследствии происходит переход ко второй стадии горения, соответствующей сценарию 2. Эта гипотеза без детального рассмотрения термодинамики и тепловой истории частицы не позволяет делать каких-либо самостоятельных утверждений, но позволяет исследовать переход между стадиями горения полумпирическими методами.

Попробуем определить полноту сгорания частицы, при которой происходит переход между экспериментально наблюдаемыми первой и второй стадиями горения. По известным экспериментальным временам первой стадии горения t_1 в предположении, что горение происходит по сценарию 1 (3) со скоростью (5), мы можем найти диаметр D^* и полноту сгорания частицы после первой стадии, а потом найти время горения t^* оставшейся частицы по сценарию 2 (4) со скоростью (6), тем самым срав-

Таблица 2

Расчетная полнота сгорания частиц бора в первой стадии горения

Номер эксперимента	$d_p = 34.5$ мкм					$d_p = 44.2$ мкм				
	t_1	t_2	t^*	D^* , мкм	Полнота сгорания, %	t_1	t_2	t^*	D^* , мкм	Полнота сгорания, %
	м/с					м/с				
1	4.4	16.5	13.4	30.9	28.5	5.5	20	23.2	40.7	22.0
2	4.8	15.5	13.0	30.8	29.2	5.7	19	22.6	40.7	21.7
3	3.4	8	9.3	30.5	30.7	5	14	15.3	39.6	28.3
4	5	17.5	11.0	29.7	36.0	—	—	—	—	—
5	4	11	12.6	31.3	25.5	7.2		19.4	39.5	28.7
6	3.5	10.5	10.4	30.9	27.8	5.8		16.3	39.4	29.0
7	3.8	11	11.0	31.0	27.2	6.1		17.3	39.7	27.6
8	2.6	7	9.5	31.6	23.1	5.6		13.9	39.0	31.2
9		39	40.3	—	—	—	—	—	—	—
10	3.6	10.5	8.5	29.7	36.4	7.4	16	12.5	36.2	45.3
11	2.1	7.5	7.0	30.5	30.8	3.3	8.5	11.4	39.3	30.0
Средняя полнота сгорания, %					29.5	—				29.3

нив его с экспериментальным временем горения второй стадии t_2 . Обработанные таким образом экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Согласно расчетам диаметр частиц D^* уменьшается на $4 \div 5$ мкм (см. табл. 2), но более четко условия перехода между первой и второй стадиями выявляются при анализе расчетной полноты сгорания частицы. Как видно из табл. 2, переход между стадиями 1 и 2 происходит при полноте сгорания около 29 % массы исходной частицы размером как 34.5 мкм, так и 44.2 мкм.

Сравнение времен t^* догорания частицы диаметром D^* по сценарию 2 с экспериментальным временем второй стадии горения t_2 также не выявило существенных расхождений. Основным исключением, как и ранее, является эксперимент 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по горению крупных частиц в горячем газе хорошо описываются стефановским потоком в приближении диффузионного ограничения скорости реакции. Результаты таких расчетов показывают лучшее совпадение с экспериментом, чем дает PSU-модель [6, 7], использующая порядка десятка сложно

физически обоснованных констант. В предлагаемой же методике расчета применяются всего два неизвестных равновесных давления химической реакции на поверхности частицы, одно из которых берется малым, а второе определяется по нижнему экспериментальному пределу концентрации кислорода, при котором наблюдается горение. Транспортные параметры окружающего частицу газа берутся приближенно по параметрам азота при температуре, соответствующей пламени горелки.

Оценка полноты сгорания частицы на первой низкотемпературной стадии горения показывает, что переход ко второй стадии горения происходит при сгорании около 30 % исходной массы частиц диаметром как 34.5 мкм, так и 44.2 мкм. С нашей точки зрения, наиболее вероятен механизм перехода, связанный с постепенным прогревом частицы до определенной температуры, при которой протекает разложение B_2O_3 на BO и BO_2 уже на поверхности частицы или в непосредственной близости от нее. Энергия, выделившаяся при сгорании части массы, расходуется на нагрев окружающего газа и основной массы частицы, соответственно и температура, при которой реализуется переход между стадиями горения, достигается при близкой полноте сгорания в рас-

смаатриваемых условиях эксперимента.

В работе [1] предполагается, что скорость горения в экспериментах 5–8 увеличивается за счет реакции с содержащимися в пламени парами воды при коэффициенте пропорциональности $1/2$ относительно содержания кислорода. В наших расчетах наличие воды в пламени горелки не учитывается, ускорение горения частицы в экспериментах 5–8 происходит за счет увеличения скорости массообмена частицы с окружающим газом вследствие большей в несколько раз взаимной скорости частицы и газового потока. Таким образом, в наших расчетах мы подтверждаем экспериментальный вывод [9, 10], что вода на скорость горения бора не влияет.

Как мы видим, методика расчета времени горения частицы (2)–(10) хорошо описывает эксперименты [1] (см. табл. 1, 2), но попытки применить ее к другим экспериментальным работам оказались менее удачными. При описании горения крупных разогретых частиц, движущихся в холодном газе [15], возникает вопрос транспортных характеристик газа: коэффициента диффузии, вязкости и т. д. Очевидно, что частица нагревается излучением до значительной температуры (2000 К и выше), но летит в холодном газе, прогревая область около себя, т. е. результирующая температура газа может находиться в широком диапазоне. Подстановка в (5), (6) значений характеристик газа при температуре 1500 К дает примерно вдвое меньшее время горения частиц, чем зафиксировано в эксперименте при атмосферном давлении. Наблюдаемый при повышенных давлениях комплекс сложных явлений не описывается предположениями (2), (4), (5). Более точная оценка скорости горения в экспериментальной постановке [15] требует ухода от изотермического предположения, т. е. требуется расчет тепловой истории частицы и газа вокруг нее с изменяющимися в соответствии с этой температурой транспортными характеристиками газа.

Проверка метода (2)–(10) на данных экспериментов [2, 3] по горению частиц меньшего диаметра подтвердила различие законов горения для крупных и мелких частиц, ранее установленное в [4, 5]. Расчет времени горения по условиям работы [2] показывает (3 ÷ 5)-кратное отличие при горении частиц диаметром 10 мкм и (5 ÷ 7)-кратное — при горении частиц диаметром 7 мкм. Расчет времени го-

рения по условиям работы [3] дает практически десятикратное отличие при горении частиц диаметром 2 ÷ 3 мкм, т. е. различие расчетных времен заметно увеличивается с уменьшением диаметра частицы.

В диффузионной модели массовая скорость горения частицы линейно зависит от ее диаметра. Как мы видели, при расчете условий смены стадии горения (см. табл. 2) именно на начальном этапе сравнительно небольшие изменения диаметра за относительно короткое время соответствуют заметному уменьшению массы частицы и большому выделению энергии и газообразных продуктов реакции.

Горение малых одиночных частиц происходит с существенно меньшей массовой скоростью, что должно приводить к тому, что облако продуктов реакции будет уменьшаться, а трек самой частицы тускнеть. При горении больших частиц последняя стадия может не фиксироваться, так как на оставшейся части трека в случае, когда размер частицы менее 3 мкм, выделится в 1000 раз меньше продуктов реакции и энергии. Такие низкоинтенсивные процессы могут плохо регистрироваться техникой, настроенной на горение крупных частиц. Также вполне возможно, что условия горения малой частицы уже не соответствуют условиям применимости стефановского потока и реакция протекает значительно медленнее в соответствии с другим физическим законом. Одна из возможных причин резкого уменьшения скорости горения малых частиц — это превышение кинетического порога реакции.

ВЫВОДЫ

Предложена простая диффузионная модель, описывающая горение крупных частиц бора в горячем газе. При минимуме используемых предположений и констант практически инженерная методика расчета дает 20%-е отличие от экспериментальных данных.

Подтверждено отсутствие влияния содержания воды в окружающем газе на скорость горения бора [9, 10]. Расчеты показали, что в экспериментах [1] уменьшение времени сгорания частицы происходит из-за значительно большего различия начальных скоростей частицы и газового потока, чем в экспериментах, где вода в пламени горелки отсутствовала.

Оценка полноты сгорания частицы при переходе между первой и второй стадиями горения показала, что для частиц размером 34.5

и 44.2 мкм переход происходит при сгорании 30 % массы исходной частицы. Предположительно это связано с прогревом частицы до температуры разложения B_2O_3 на BO и BO_2 .

Методика не применима для частиц меньшего диаметра, расхождение расчетных данных с экспериментальными составляет от нескольких раз до порядка. Такое различие согласуется с предположениями [4, 5] об изменении закона горения при переходе к малым частицам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Macek A., Semple J. M. K. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol. — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191.
2. Li S. C. Optical measurement of size histories of boron particles in ignition and combustion stages // Combust. Sci. Technol. — 1991. — V. 77, N 1-3. — P. 149–169.
3. Yeh C. L., Kuo K. K. Ignition and combustion of boron particles // Prog. Energy Combust. Sci. — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541.
4. Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K. Combustion characteristics of boron nanoparticles // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 2. — P. 322–333.
5. Chintersingh K. L., Nguyen Q., Schoenitz M., Dreizin E. L. Combustion of boron particles in products of an air-acetylene flame // Combust. Flame. — 2016. — V. 172. — P. 194–205.
6. Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles — Part I: Theory // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 4. — P. 803–821.
7. Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles — Part II: Validation // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 4. — P. 822–833.
8. Dreizin E. L., Keil D. G., Felder W., Vicenzi E. P. Phase changes in boron ignition and combustion // Combust. Flame. — 1999. — V. 119, N 3. — P. 272–290.
9. Yuasa S. et al. Effects of pressure and oxygen concentration on ignition and combustion of boron in oxygen/nitrogen mixture streams // Combust. Flame. — 1998. — V. 113, N 3. — P. 380–387.
10. Yoshida T., Yuasa S. Effect of water vapor on ignition and combustion of boron lumps in an oxygen stream // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28, N 2. — P. 2735–2741.
11. Krier H., Burton R. L., Spalding M. J., Rood T. J. Ignition dynamics of boron particles in a shock tube // J. Propul. Power. — 1998. — V. 14, N 2. — P. 166–172.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
13. Friedman R., Maček A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combust. Flame. — 1962. — V. 6. — P. 9–19.
14. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
15. Maček A., Semple J. M. K. Combustion of boron particles at elevated pressures // Symp. (Intern.) on Combustion. — Elsevier, 1971. — V. 13, N 1. — P. 859–868.

*Поступила в редакцию 26/V 2017 г.,
в окончательном варианте — 11/X 2017 г.*