

МОДЕЛЬ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ОДИНОЧНОЙ ЧАСТИЦЫ БОРА ВО ВЛАЖНЫХ СРЕДАХ

*Л. А. Гапоненко, С. Н. Буйновский, Ю. И. Тулунов,
Т. А. Яковлева*

(Одесса)

Воспламенение бора в сухих кислородсодержащих средах изучено в настоящее время достаточно подробно: рассмотрены одиночные частицы [1—6], газовзвеси [6—8], а также индивидуальные конгломераты частиц [5—9].

Экспериментальные исследования воспламенения одиночных частиц бора в высокотемпературных газовых смесях, содержащих некоторое количество водяных паров [4, 5], показали существенные отличия основных параметров процесса от результатов аналогичных опытов в сухих средах. Время задержки воспламенения бора во влажных кислородсодержащих средах сокращается более чем в 1,5 раза. При этом минимальная температура газа T_v , необходимая для воспламенения частиц, остается практически неизменной и составляет в сухих и влажных кислородсодержащих средах приблизительно 1900—1950 К [4]. В то же время в смесях водяного пара с инертными разбавителями (N_2 , Ar) температура воспламенения бора заметно выше, чем в сухих кислородсодержащих средах с тем же объемным содержанием окислителя [5].

В литературе известны две попытки количественного описания влияния добавок водяного пара на процесс воспламенения бора. Авторы работы [6] с целью обеспечения сходимости результатов расчета с экспериментальными данными [4] распространили модель, разработанную в [1] для сухих кислородсодержащих сред, на условия воспламенения бора в смесях водяного пара и кислорода путем формальной корректировки закона испарения окисной пленки. Таким подходом, по существу, игнорируется комплекс известных физико-химических явлений, характерных для окисления бора во влажных средах, а именно:

не учитывается установленная экспериментально возможность реакции водяного пара с бором [5, 10];

отсутствует независимое обоснование принятого закона испарения окисла во влажной среде;

не учитываются диффузионные ограничения при удалении окисной пленки;

модель не объясняет экспериментального факта снижения температуры воспламенения бора при переходе от водяного пара к кислородсодержащим средам.

В работе [2] сделана попытка теоретического описания процесса воспламенения бора во влажных кислородсодержащих средах путем введения реакции газификации борного ангидрида водяным паром: $B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$. Не располагая сведениями по кинетике данной реакции, автор ограничился рассмотрением диффузионного по среде режима ее протекания. Полученные в результате расчетов значения времени индукции оказались более чем в 3 раза заниженными по сравнению с экспериментом [4].

Указанные модели не рассматривают взаимодействия водяного пара с бором и возможности вторичной реакции водорода с кислородом. Следует также отметить, что автор [2] признает свою попытку описания влияния паров воды на воспламенение бора «неудачной».

Исходя из изложенного выше, представляется целесообразным рассмотреть модель, которая бы в достаточно полном объеме учитывала имеющиеся в литературе количественные и качественные сведения по

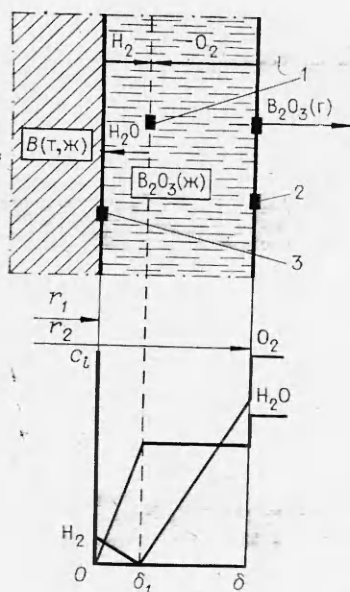


Рис. 1. Схема модели воспламенения бора во влажной кислородсодержащей среде.
 Реакции: 1 — $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$ (г); 2 — $B_2O_3 + H_2O = 2HBO_2$ (г); 3 — $3H_2O + 2B = B_2O_3 + 3H_2$.

отдельным процессам, протекающим при воспламенении бора в смесях водяной пар — кислород.

Поскольку определяющее влияние поверхностной пленки B_2O_3 при наличии водяного пара в среде в целом сохраняется, рассмотрим диффузионную по пленке окисла модель воспламенения бора, схема которой приведена на рис. 1. Согласно предлагаемой модели, водяной пар, диффундирующий в жидкой пленке B_2O_3 , вступает в гетерогенную реакцию 3 с бором, в результате которой образуются продукты, характерные для условий дефицита H_2O . Выделяющийся при этом водород диффундирует в направлении внешней границы окисной пленки. Поскольку стехиометрия встречных потоков водорода и кислорода реализуется внутри окисла,

предполагается наличие в пленке бесконечно тонкой зоны их реакции 1 с образованием вторичного водяного пара.

Взаимодействие водорода и кислорода внутри жидкого окисла относится к типу реакций в растворах, скорости большинства которых достаточно близки к скоростям тех же реакций в газовой фазе [12]. Следовательно, для рассматриваемой реакции между водородом и кислородом также может быть принят диффузионный (по пленке окисла) режим. Принципиальная возможность протекания химических реакций в растворе борного ангидрида экспериментально установлена [10]. Из мольных соотношений 1 и 3 следует, что водяной пар, расходующийся при взаимодействии с бором, полностью восстанавливается в зоне реакции H_2 и O_2 . На схеме рис. 1 показано распределение концентраций реагентов c_i в пленке окисла при наличии внутреннего источника водяного пара.

Поскольку в литературе отсутствуют количественные данные по растворимости водяного пара в жидкой окиси бора, величина константы Генри принималась равной ее значению для раствора кислорода в B_2O_3 . Необходимые сведения по растворимости кислорода в борном ангидриде в комплексе с параметром ассоциации, входящим в формулу Уилка и Чанга для расчета коэффициентов диффузии в жидкостях [13], получены из работы [2]. С учетом зависимости растворимости газов и вязкости B_2O_3 от температуры получают следующие выражения для расчета скоростей диффузии водяного пара и кислорода на соответствующих участках окисной пленки, толщина которой полагается достаточно малой по сравнению с радиусом частицы:

$$W_{H_2O} = \frac{0,36 \cdot 10^{-6} T e^{-22600/T} p_{H_2O}}{\delta_1}, \quad W_{O_2} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6} T e^{-22600/T} p_{O_2}}{\delta - \delta_1},$$

где W_{H_2O} , W_{O_2} — скорости диффузии водяного пара и кислорода в B_2O_3 , приведенные к единице наружной поверхности частицы; T — температура частицы; p_{H_2O} , p_{O_2} — парциальные давления водяного пара и кислорода в среде.

Таким образом, диффузия водяного пара в B_2O_3 протекает приблизительно в 3, 4 раза медленнее, чем диффузия кислорода. (Так же, как и в работах по воспламенению бора в сухих кислородсодержащих средах [1, 2, 6], для расчета скоростей основных процессов использовано квазистационарное приближение.)

Соотношение скоростей W_{H_2O} и \bar{W}_{O_2} удовлетворяет условию стехиометрии потоков водорода и кислорода в зоне их реакции при $\delta_1 =$

$$= \frac{\delta}{1 + 3,83 \cdot p_{O_2} / p_{H_2O}}$$
 Соответствующая массовая скорость расхода бора по реакции 3 (см. рис. 1), приведенная к единице наружной поверхности радиуса r_2 , находится из выражения

$$W_B = \frac{0,15 \cdot 10^{-6} T e^{-22600/T} (p_{H_2O} + 3,83 p_{O_2})}{\delta} \quad (1)$$

Следует отметить, что выражение (1) обладает свойством аддитивности в описании окисления бора водяным паром и кислородом. В частном случае при $p_{H_2O} = 0$ оно переходит в полученную в [2] формулу скорости окисления бора в сухих кислородсодержащих средах.

Числовые значения коэффициентов в (1) могут уточняться по мере накопления экспериментальных данных по растворимости и скоростям диффузии водяного пара и кислорода в борном ангидриде. Скорость испарения окисной пленки с учетом диффузионных и кинетических факторов запишется в виде

$$W_u = \frac{p_{B_2O_3}}{1/\beta + 1/\nu}$$

Здесь $p_{B_2O_3}$ — давление насыщенных паров борного ангидрида при температуре частицы; β — константа скорости газовой диффузии паров B_2O_3 ; ν — кинетическая константа скорости испарения B_2O_3 . Значение константы скорости испарения в вакууме, а также данные по упругости паров борного ангидрида взяты из [2]. После подстановки развернутых выражений величин, входящих в исходную формулу скорости испарения, и несложных преобразований окончательно получаем

$$\bar{W}_u = \frac{2,23 \cdot 10^9 e^{-44000/T}}{36 T \cdot r_2 \cdot p \frac{D_{B_2O_3}}{Nu} + T^{0,5}}, \quad (2)$$

где p — общее давление среды; $D_{B_2O_3}$ — коэффициент газовой диффузии паров B_2O_3 ; Nu — критерий Нуссельта.

В соответствии с опытными данными [11], скорость газификации B_2O_3 водяным паром по реакции 2

$$W_{газ} = 2,6 \frac{p_{H_2O}}{T} e^{-6800/T} \quad (3)$$

Уравнение теплового баланса равномерно прогретой сферической частицы бора запишется в виде

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{3r_2^2 [qW_B - L_u W_u - L_{газ} W_{газ} - \alpha(T - T_r) - \varepsilon\sigma(T^4 - T_{рад}^4)]}{r_1^3 \rho_B c_B + (r_2^3 - r_1^3) \rho_{B_2O_3} c_{B_2O_3}} \quad (4)$$

Здесь τ — время; q — тепловой эффект суммы реакций 1 и 3 либо только реакции 3 (при $p_{O_2} = 0$); L_u , $L_{газ}$ — тепловые эффекты процессов испарения и газификации окисной пленки; α — коэффициент теплоотдачи

от частицы к газу; T_r — температура газа; ε — степень черноты поверхности частицы; σ — константа Стефана — Больцмана; $T_{рад}$ — радиационная температура; $\rho_B, \rho_{B_2O_3}$ — плотности бора и борного ангидрида; $c_B, c_{B_2O_3}$ — удельные теплоемкости бора и борного ангидрида.

Выгорание частицы в процессе воспламенения, а также изменение толщины окисной пленки учитываются уравнениями

$$\frac{dr_1}{d\tau} = - \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \frac{W_E}{\rho_B}, \quad (5)$$

$$\frac{dr_2}{d\tau} = \frac{3,22W_B - W_u - W_{газ}}{\rho_{B_2O_3}} - \frac{W_B}{\rho_B}, \quad (6)$$

$$\delta = r_2 - r_1. \quad (7)$$

Признаком воспламенения частицы бора, как обычно, считается практическое исчезновение окисной пленки с ее реакционной поверхности. Если окисная пленка сохраняется вплоть до достижения частицей температуры плавления бора, (4) заменяется уравнением

$$\frac{d\eta_{пл}}{d\tau} = \frac{3r_2^2 [qW_B - L_u W_u - L_{газ} W_{газ} - \alpha(T - T_r) - \varepsilon\sigma(T^4 - T_{рад}^4)]}{r_1^3 \rho_B L_{пл}}, \quad (8)$$

где $\eta_{пл}$ — доля расплавленного бора ($0 \leq \eta_{пл} \leq 1$); $L_{пл}$ — удельная теплота плавления бора. Если пленка B_2O_3 не будет полностью удалена и за период плавления бора, то необходимо затем вновь вернуться к уравнению (4).

В принципе, аналогичным образом можно учесть и изотермический процесс выкипания окисной пленки при достижении частицей соответствующей температуры. Однако, как показывают расчеты, это не вносит изменений в конечные результаты, поскольку к началу кипения окисла пленка практически полностью исчезает, что позволяет данную стадию процесса воспламенения из рассматриваемой модели исключить.

Для проверки предложенной модели привлечены экспериментальные данные [4] по воспламенению одиночных частиц кристаллического бора размерами 34,5 и 44,2 мкм в продуктах сгорания пропанкислородной горелки, работающей при атмосферном давлении. Температура, состав и линейные скорости соответствующих газовых смесей приведены в табл. 1. Авторы [4] отмечают следующие характерные особенности свечения треклов частиц бора в указанной серии опытов. На некотором расстоянии от места ввода частиц в поток появляется первая область видимого свечения частицы, интенсивность которого вскоре заметно снижается. Затем следует новый рост интенсивности излучения, переходящий во вторую стадию свечения, более яркую и продолжительную чем первая, после чего частица гаснет. По мнению авторов [4], в течение первой стадии видимого излучения реакция протекает в присутствии жидкого окисла на поверхности частицы.

Снижение интенсивности излучения перед началом второй стадии связывается обычно либо с быстрым увеличением скорости испарения окисла, временно блокирующим приток окислителя к поверхности частицы, либо с эффективным стоком тепла при плавлении бора. Высказываются также предположения о возможных изменениях степени черноты излучающей поверхности при удалении пленки и фазовом переходе бора [2, 4, 6]. Следует заметить, что проведенные в рамках работы [4] спектроскопические исследования треклов показали наличие системы полос VO и VO_2 на обеих стадиях излучения, причем интенсивность линий была практически неизменной.

Таблица 1

Номер смеси	T_r, K	$v_r, м/с$	Мольные доли компонентов						
			H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂	CO	O	OH
5	2240	9,2	0,16	0,19	0,50	0,11	0,01	0	0,01
6	2330	11,8	0,16	0,21	0,47	0,12	0,01	0	0,01
7	2430	13,8	0,19	0,19	0,45	0,13	0,02	0	0,02
8	2640	22,8	0,21	0,20	0,35	0,15	0,03	0,01	0,04

Согласно современным представлениям, образование субоксида ВО характерно для режима интенсивного самоподдерживающегося горения бора, протекающего при полном испарении окисной пленки [14]. Следовательно, не исключена возможность завершения процесса воспламенения частицы бора уже на первой стадии ее видимого излучения.

С учетом изложенного выше, промежутки времени между вводом частицы в высокотемпературную зону горелки и появлением видимого излучения и, далее, началом интенсивного свечения трека следует рассматривать соответственно в качестве нижней и верхней оценок времени задержки воспламенения частицы бора. Приведенная трактовка опытов [4] впервые предложена авторами работы [15].

В работе [4] указаны измеренные значения длины темной зоны $x_{т.з}$ и продолжительность первой стадии видимого излучения τ_1 . Расчет времени прохождения частицами темной зоны $\tau_{т.з}$ проводился с учетом их динамической неравновесности с газовым потоком и гравитационного ускорения. Полная сводка экспериментальных данных по воспламенению одиночных частиц бора во влажных кислородсодержащих средах вместе с результатами обработки приведена в табл. 2 (x в см, τ в мс). Заметим, что отличие приводимых в работе [6] результатов аналогичной обработки тех же экспериментальных данных от значений табл. 2 составляет не более 10%.

Интегрирование системы уравнений (1)–(8) проводилось на ЭВМ М-220 М при начальных и граничных условиях опытов [4]. Значения коэффициента диффузии паров В₂О₃, входящего в уравнение (2), рассчитывались по формуле Гиршфельдера, модифицированной Уилком и Ли [13]. Критерий Нуссельта определялся на каждом шаге интегрирования по уравнению Рэнда — Маршалла [16]: $Nu = 2(1 + 0,3 Pr^{1/4} Re^{1/2})$. Коэффициенты теплопроводности газовых смесей λ_r рассчитывались с учетом полярности отдельных компонентов и переменного поля температур в окрестности частицы. Значения теплот соответствующих реакций и фазовых переходов принимались по таблицам [17]. Результаты расчетов времени задержки воспламенения τ_B сведены в табл. 3. Начальное значение толщины окисной пленки в расчетах принималось равным 0,1 мкм [2]. Уменьшение начальной толщины пленки в 5 раз приводило к снижению τ_B не более чем на 5–7%.

Таблица 2

Номер смеси	$d_1 = 34,5 \text{ мкм}$				$d_1 = 44,2 \text{ мкм}$			
	$x_{т.з.}$	$\tau_{т.з.}$	τ_1	$\tau_{т.з.} + \tau_1$	$x_{т.з.}$	$\tau_{т.з.}$	τ_1	$\tau_{т.з.} + \tau_1$
5	4,83	6,55	4,0	10,55	10,75	14,1	7,2	21,3
6	4,98	5,75	3,5	9,25	9,66	10,6	5,8	16,4
7	4,08	4,25	3,8	8,05	7,45	7,75	6,1	13,85
8	7,09	4,60	2,6	7,20	8,11	5,8	5,6	11,4

Таблица 3

Номер смеси	$\tau_{\text{в}}$, мс	
	$d_{\text{ч}}=34,5$ мкм	$d_{\text{ч}}=44,2$ мкм
5	9,44	16,21
6	7,82	13,31
7	7,04	11,82
8	4,87	8,18

На рис. 2 приводятся построенные по данным табл. 1—3 расчетные зависимости времени задержки воспламенения частиц бора от температуры среды и экспериментальные значения времен $\tau_{\text{т.з}}$ и $\tau_{\text{т.з}} + \tau_{\text{т}}$. Результаты расчета занимают промежуточное положение между временем прохождения частицей темной зоны и началом второй стадии интенсивного излучения, определенных выше в качестве крайних экспериментальных оценок полного времени задержки воспламенения.

На рис. 3 приведены результаты расчета задержки воспламенения частицы бора в сухой и влажной кислородсодержащих средах, а также в водяном паре при различных температурах газа. С наименьшей задержкой частица воспламеняется во влажной кислородсодержащей среде, с наибольшей — в водяном паре. Сухая среда обеспечивает соответственные промежуточные значения времени задержки воспламенения. Расчетные значения температуры воспламенения в сухой и влажной кислородсодержащих средах составляют около 1950 К, т. е. достаточно хорошо согласуются с результатами экспериментов [4]. В водяном паре температура воспламенения приблизительно на 250 К выше, что соответствует экспериментальным данным [5].

Анализ результатов параметрических расчетов показывает, что введение добавок паров воды в кислородсодержащую среду сокращает время задержки воспламенения частицы бора в основном за счет интенсификации инертного прогрева (вследствие изменения теплофизических характеристик газа) и в меньшей степени — саморазогрева. Отсутствует заметное влияние теплофизических характеристик на критическую температуру и существенное воздействие на время задержки воспламенения качественно соответствует результатам известных работ [18, 19]. Согласно указанным работам, влияние теплофизических параметров газовой среды на время задержки и температуру воспламенения подчиняется соответственно степенной и (значительно более слабой) логарифмической зависимостям. Небольшие добавки кислорода к водяному пару приводят к существенной интенсификации процесса воспламенения бора, так как высокий тепловой эффект внутриплочной реакции водорода

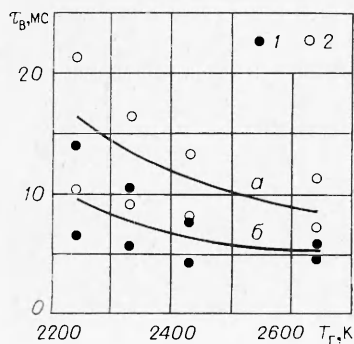


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по влиянию температуры влажных кислородсодержащих сред на задержку воспламенения одиночных частиц бора. Расчет: а) $d_{\text{ч}}=44,2$ мкм, б) $d_{\text{ч}}=34,5$ мкм; эксперимент [4]: 1 — $\tau_{\text{т.з}}$, 2 — $\tau_{\text{т.з}} + \tau_{\text{т}}$.

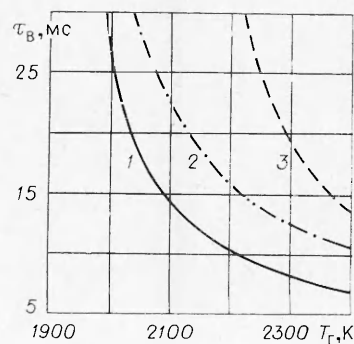


Рис. 3. Расчетные зависимости времени задержки воспламенения одиночной частицы бора размером 34,5 мкм от температуры среды.

1 — $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,16$, $p_{\text{O}_2}=0,18$, $p_{\text{N}_2}=0,65$ атм; 2 — $p_{\text{H}_2\text{O}}=0$, $p_{\text{O}_2}=0,23$, $p_{\text{N}_2}=0,77$ атм; 3 — $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,0$ атм.

с кислородом полностью переходит к частице. Этим объясняется снижение температуры и времени задержки воспламенения бора при переходе от чистого водяного пара к кислородсодержащим смесям.

Хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных позволяет рекомендовать предложенную модель для теоретического анализа процессов воспламенения бора во влажных кислородсодержащих средах и водяном паре. В частности, модель может быть использована при описании воспламенения газовзвеси частиц, а также индивидуальных конгломератов бора и их совокупностей во влажных средах с различными параметрами. По-видимому, до проведения всесторонней проверки модели в указанных условиях предложенный механизм влияния паров воды следует в известной мере рассматривать как гипотетический.

В заключение необходимо отметить, что разработанная модель позволяет проводить оптимизацию состава влажной кислородсодержащей среды по минимальному времени задержки воспламенения частицы бора.

Поступила в редакцию
24/1 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. K. King. Comb. Sci. Techn., 1972, 5, 4.
2. M. K. King. Comb. Sci. Techn., 1974, 8, 5, 6.
3. Е. А. Золотарь, Е. С. Озеров. ФГВ, 1973, 9, 4.
4. A. Mašek, J. Mc. Sempie. Comb. Sci. Techn., 1969, 1, 3.
5. М. А. Гуревич, И. М. Кирьянов, Е. С. Озеров. ФГВ, 1969, 5, 2.
6. Миз, Скифстед. РТК, 1974, 12, 1.
7. А. Н. Золотко, Л. А. Клячко и др. ФГВ, 1977, 13, 1.
8. А. Н. Золотко, Л. А. Клячко и др.— В сб.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
9. В. Г. Шевчук, А. Н. Золотко, Д. И. Полищук. ФГВ, 1975, 11, 2.
10. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
11. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
12. Е. Н. Еремип. Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976.
13. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.
14. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др.— В сб.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
15. Л. А. Клячко, Д. И. Полищук и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
16. W. E. Ranz, W. R. Marschall. Chem. Eng. Prog., 1952, 46, 3.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
18. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
19. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОГО СОСТАВА

В. А. Струнин, А. П. Дьяков, Г. Б. Манелис

(Черноголовка)

Вопрос о влиянии дисперсности компонентов на скорость горения смесевых систем на основе перхлората аммония изучен в экспериментальном плане достаточно подробно, особенно в отношении влияния дисперсности окислителя [1]. Скорость горения, как правило, растет с уменьшением размера частиц в случае компонентов, реагирующих между собой с выделением тепла. Однако в определенных условиях один из компонентов может вести себя как инертная добавка, на прогрев