

УДК 662.612.31

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ГАЗОВЗВЕСИ БОРА ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

А. А. Сыроватень, И. А. Бедарев, Д. А. Тропин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск, syrovaten@itam.nsc.ru, bedarev@itam.nsc.ru, d.a.tropin@itam.nsc.ru

Разработаны физико-математическая модель и расчетная методика моделирования процесса воспламенения и горения газовзвеси частиц бора в окислителе за ударными волнами различной интенсивности. Расчеты проводились для частиц диаметром  $1 \div 20$  мкм при их объемных концентрациях  $m_2 = 10^{-4}$  и  $10^{-5}$ , соответствующих слабозапыленной среде. В качестве окислителя рассматривались кислород и смесь кислорода с водяным паром при массовой концентрации водяного пара  $10 \div 90$  %. Исследована структура волн горения, описано поведение основных параметров газа и частиц. Проанализировано влияние водяного пара на время задержки воспламенения и время горения частиц бора. Выполнено сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными данными и получено согласование по времени задержки воспламенения при температуре окружающего газа  $2\,200 \div 3\,000$  К.

Ключевые слова: воспламенение, горение, частицы бора, PSU-модель горения бора, численное моделирование.

DOI 10.15372/FGV2023.9297  
EDN WZZNNY

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение воспламенения и горения микро-частиц бора, отличающегося своей взрывоопасностью [1], направлено на повышение техники безопасности на производствах, в которых используются воспламеняющиеся вещества. К таковым относится, например, производство карбида бора, который широко применяется в химической промышленности, при изготовлении различных абразивных материалов [2], в атомной энергетике. Бор используется в бор-нейтронозахватной терапии [3]. Высокая теплота сгорания ряда горючих материалов, например алюминия [4–6], магния [7, 8], бериллия и бора, определяет их применение в энергетических установках. Среди перечисленных наиболее эффективных материалов бериллий по теплоте сгорания микрочастиц с кислородом занимает первое место. Однако в ходе его реакции с кислородом образуется токсичный оксид бериллия, и это препятствует использованию данного материала в промышленности. Второе место занимает бор, который характеризуется не менее высокими значениями теплоты сгорания с кислородом ( $58\,900$  кДж/кг) и с водяным паром ( $19\,150$  кДж/кг). По энергетической эффективности бор рассматривается как перспективный

добавочный материал. Отметим, что при выборе добавок также играет роль время их горения, которое должно быть соизмеримо с временем горения основной топливной смеси.

При нормальных условиях частица бора радиусом  $1 \div 50$  мкм покрыта тонким оксидным слоем  $B_2O_3$ , толщина которого по разным оценкам составляет от  $1.3$  % [9] до  $6.8$  % [10] радиуса частицы. Бор характеризуется особыми температурными свойствами. Температура плавления оксидного слоя —  $723$  К, что значительно ниже температуры плавления чистого бора —  $2450$  К. Соответственно, частица избавляется от оксидного слоя при относительно невысокой температуре. Однако, чтобы начался процесс интенсивного тепловыделения, частица должна избавиться от оксидного слоя полностью. Требуемое для этого время значительно отдалает момент начала интенсивного горения. Положительное на первый взгляд температурное свойство оксидного слоя при более детальном рассмотрении оказывается имеет существенный недостаток, связанный с замедлением процесса горения.

Изучение механизмов воспламенения и горения мелкодисперсных частиц бора экспериментальным путем проводится с шестидесятих годов прошлого столетия. Одними из первых в этой области можно назвать работы [11,

12]. В [11] рассматривались частицы бора диаметром около 40 мкм. Частицы вводились в пламя газовой горелки и воспламенялись при атмосферном давлении. Авторы сформулировали основной механизм горения и выделили некоторые особенности процесса. Процесс горения разделен на две последовательные стадии: на первой происходит полное удаление оксидного слоя, а на второй — горение чистой частицы бора.

В экспериментальном исследовании [12] по изучению процесса сжигания кристаллических частиц бора в дуговой плазменной горелке порошок бора засыпался в камеру, дно которой вибрировало. Из образовавшегося облака некоторые частицы подхватывались слабым потоком азота и попадали в поток горячего газа. Получены данные по временам индукции и горения частиц диаметром  $73 \div 200$  мкм при температуре окружающего газа  $1800 \div 2500$  °С. Время задержки воспламенения установлено в пределах  $14 \div 28$  мс. Разброс значений обусловлен влиянием диаметра частиц и температуры среды. Время горения составило  $40 \div 97$  мс, при этом значение 97 мс соответствует частице диаметром 145 мкм.

Топлива, в которых могут использоваться высокозонтальпийные добавки, в основном сгорают при давлении выше атмосферного, поэтому целесообразно проводить эксперименты с повышенным давлением, что невозможно в условиях эксперимента с газовой горелкой. В работе [13] отмечалось, что все этапы воспламенения зависят от давления. Чем выше давление, тем быстрее протекают реакции и эффективнее идет превращение в более высокие оксиды. С другой стороны, чем выше давление, тем быстрее происходит конденсация.

Эксперимент с повышенным давлением проводят в ударных трубах [14, 15]. В работе [14] взвесь кристаллических частиц бора размером до 20 мкм закреплялась на ноже, удаленном от торца трубы на 8 мм. Микрочастицы подхватывались и уносились проходящей ударной волной, а их воспламенение происходило в области за отраженной ударной волной. Получены зависимости времени задержки воспламенения и времени горения от температуры окружающего газа. Давление за отраженной ударной волной (в области воспламенения) равно 8.5, 17 и 34 атм. Авторы отмечают положительное влияние паров воды на время задержки воспламенения: оно сокращается по срав-

нению с чистым кислородом. Данный эффект также описан в [16], где установлено, что время задержки воспламенения микрочастиц бора уменьшается более чем в 1.5 раза, если в кислородсодержащую среду добавлен водяной пар. Однако на время горения водяной пар значительного влияния не оказывает.

В основном используются два подхода к моделированию воспламенения и горения одиночных частиц бора [17, 18]. В обоих подходах горение бора предполагается двухстадийным процессом. На первом этапе происходит удаление оксидного слоя, а на втором — горение чистой частицы бора. Динамика удаления оксидной пленки в этих моделях описана по-разному. В модели [17] предполагается увеличение толщины оксидного слоя до достижения частицей критической температуры 2250 К. При данном значении температуры нарастание оксидной пленки сменяется процессом ее удаления, так как скорость испарения оксида становится больше скорости его образования. В PSU-модели [18, 19] подразумевается, что оксидный слой только убывает. PSU-модель достаточно популярна среди современных исследователей и часто используется для описания горения частиц бора. Например, в работе [20] PSU-модель применялась для моделирования воспламенения и горения частиц бора в камерах сгорания. Существуют различные модификации данной модели [21, 10], в которых проведены ее улучшения. Встречаются исследования, использующие совокупность этих механизмов воспламенения (нарастание/удаление оксидного слоя). Например, в работе [22] описана модель с линейной комбинацией механизмов [17] и [18].

В работе [23] приведены результаты численного исследования воспламенения и детонации горючей смеси дисперсных частиц бора с воздухом в канале постоянного сечения, разработана физико-математическая модель процесса. Частицы считаются двухкомпонентными, состоят из бора и его оксида. Определены структура и минимальная скорость распространения стационарной детонационной волны, и максимальная скорость потока при стационарном горении. Также в [24] предложена математическая модель для описания горения частиц борсодержащей конденсированной фазы в каналах постоянного сечения с распределенным подводом воздуха. Исследованы частицы среднего диаметра 40 мкм. Определены температура газа и конфигурация канала, при кото-

рых удалось достичь увеличения коэффициента полноты сгорания частиц более чем на 25 %.

В экспериментальном исследовании [25] рассмотрено газодисперсное пламя частиц бора, определены нормальные скорости горения газовзвеси частиц бора, выполнен спектральный анализ, с помощью которого удалось подтвердить реализацию газофазного горения частиц бора в составе газовзвеси. В [26] подробно изучен вопрос учета изменения механизма тепло- и массообмена при уменьшении размера частиц. Выполнено математическое моделирование процесса горения микронных и наноразмерных частиц бора в воздухе. В качестве индикатора перехода от одного режима к другому принято число Кнудсена. Обнаружено, что в расчетных моделях для частиц в микронном и наноразмерном диапазоне необходимо учитывать изменение механизма переноса тепла и массы при изменении текущего радиуса частиц при их выгорании.

В настоящей работе проведено обобщение PSU-модели горения одиночной частицы бора на процессы горения газовзвеси частиц бора в окислителе за ударными волнами. Моделирование основано на модели взаимопроникающих континуумов [27, 28], в которой фаза частиц считается сплошной средой. PSU-модель основана на данных экспериментальных исследований, проведенных при атмосферном давлении в постпламенной зоне газовых горелок. Представляет интерес проверить применимость PSU-модели для решения задачи воспламенения и горения газовзвеси частиц бора в окислителе за ударными волнами на основе сравнения с экспериментальными данными [14].

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1 приведена схема моделирования взаимодействия газовзвеси частиц бора в окислителе с ударной волной. В области 0 находится покоящаяся газовзвесь частиц бора в окислителе. В качестве окислителя рассматривались либо кислород, либо смесь кислорода и водяного пара в различном соотношении. Наличие водяного пара учитывается в качестве начальной массы в смеси окислителя. На газовзвесь набегает проходящая ударная волна. Параметры в области 1 соответствуют характеристикам газа и частиц за фронтом проходящей ударной волны.

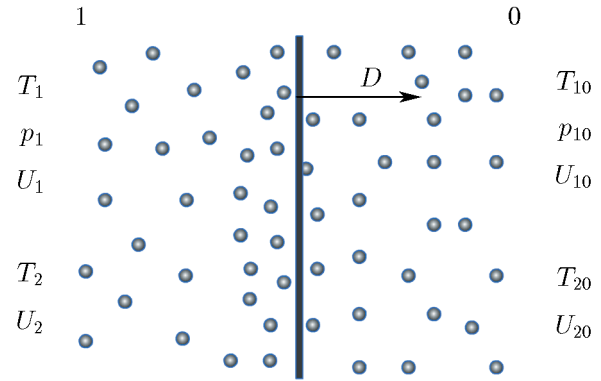


Рис. 1. Схема моделирования взаимодействия газовзвеси частиц бора в окислителе с ударной волной

Математическая модель воспламенения газовзвеси частиц бора в лабораторной системе координат представляет собой систему из шести дифференциальных уравнений в частных производных (уравнения сохранения массы, импульса и энергии, записанные для фазы частиц и для фазы газа), уравнения состояния и уравнения сохранения числа частиц. Везде индексом 1 обозначена газовая фаза, а индексом 2 — фаза частиц.

Законы сохранения массы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1)}{\partial x} &= J, \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_2 u_2)}{\partial x} &= -J, \end{aligned} \quad (1)$$

здесь  $\rho_i$  — плотность,  $u_i$  — скорость,  $J = J_B - J_{ox}$ ,  $J_B$  — поток массы оксидов в газовую фазу,  $J_{ox}$  — поток массы окислителя к частице. В данной работе эти значения приняты равными нулю, так как рассматриваемые объемные концентрации частиц (до  $10^{-4}$ ) достаточно малы, чтобы учитывать выход продуктов сгорания в виде оксидов бора в газовую фазу.

Законы сохранения импульса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_1 u_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1^2 + p)}{\partial x} &= -f + J u_2, \\ \frac{\partial(\rho_2 u_2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_2 u_2^2)}{\partial x} &= f - J u_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $f = \frac{3m_2\rho_{11}}{4d} \frac{C_D}{C_C} |u_1 - u_2|(u_1 - u_2)$  — сила сопротивления,  $m_2$  — объемная концентрация

частиц бора,  $\rho_{11}$  — истинная плотность газа,  $p$  — давление газа.

Коэффициент сопротивления определяется по формуле [29]

$$C_D = \left[ 1 + \exp \left( - \frac{0.43}{M_{12}^{4.67}} \right) \right] \left[ 0.38 + \frac{24}{\text{Re}} + \frac{4}{\sqrt{\text{Re}}} \right],$$

где  $\text{Re} = \frac{\rho_{11} d |u_1 - u_2|}{\mu}$ ,  $M_{12} = \frac{|u_1 - u_2| \sqrt{\rho_{11}}}{\sqrt{\gamma_1 p}}$ ,  $d$  — диаметр частицы бора, покрытой оксидным слоем,  $\mu$  — динамическая вязкость,  $\gamma_1$  — показатель адиабаты.

При выгорании частиц до малых размеров, когда размер частиц становится сравнимым со средней длиной свободного пробега молекул газа, в выражение для силы сопротивления необходимо ввести поправку Каннингема

$$C_C = 1 + \frac{2\lambda}{d} \left[ 1.257 + 0.4 \exp \left( - \frac{1.1d}{2\lambda} \right) \right],$$

где  $d$  — диаметр частиц,  $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p}$  — средняя длина свободного пробега молекул газа,  $p$ ,  $T$  — давление и температура газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $d_g$  — диаметр молекул окружающего газа.

Законы сохранения энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_1 E_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_1 u_1 (E_1 + p/\rho_1))}{\partial x} &= \\ &= -q - f u_2 + J E_2, \\ \frac{\partial(\rho_2 E_2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_2 u_2 E_2)}{\partial x} &= \\ &= q + f u_2 - J E_2, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $E_1 = e_1 + u_1^2/2$ ,  $E_2 = e_2 + u_2^2/2 + Q$  — полные энергии газа и частиц соответственно,  $e_i = c_{v,i} T_i$ ,  $i = 1, 2$ , — внутренняя энергия соответствующей фазы,  $c_{v,i}$  — теплоемкость газа при постоянном объеме. Теплота реакции определяется как  $Q = 4\pi r_p^2 n_2 \sum_{j=1}^5 R_j Q_j$ , где  $r_p$  — радиус ядра частицы (состоит из чистого бора),  $n_2$  — количество частиц,  $R_i$ ,  $Q_j$  — скорость и тепловыделение соответствующей химической реакции.

Теплообмен между газом и частицами определяется по формуле

$$q = \frac{T_1 - T_2}{\tau_T}.$$

Характерное время тепловой релаксации наноразмерных частиц определяется соответственно изменению режима обтекания частиц с континуального на свободномолекулярный [30]. В континуальном режиме обтекания (при  $\text{Kn} < 0.01$ ) характерное время тепловой релаксации описывается зависимостью  $\tau_T^{\text{cont}} = d^2 \rho_{22} c_{v2} / 6 \chi \text{Nu}$ . Для свободномолекулярного режима обтекания (при  $\text{Kn} > 10$ ) [31]  $\tau_T^{\text{fm}} = \frac{\rho_{22} c_{p2} d}{6 \alpha p} \sqrt{\frac{8 \pi \mu T}{R}} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)$ . Здесь  $\text{Kn} = \frac{\lambda}{d}$  — число Кнудсена,  $\rho_{22}$ ,  $c_{p2}$  — истинная плотность и теплоемкость частиц,  $\chi$  — теплопроводность газа,  $\text{Nu} = 2 + 0.6 \sqrt{\text{RePr}}^{1/3}$  — число Нуссельта,  $\text{Pr} = 0.7$  — число Прандтля,  $\alpha$  — аккомодационный коэффициент,  $R$  — универсальная газовая постоянная. В диапазоне чисел Кнудсена  $0.01 \div 10$  режим обтекания является переходным [30], здесь будем использовать аппроксимацию вида  $\tau_T^{\text{tr}} = [(\lg \text{Kn} + 2) \tau_T^{\text{fm}} + (1 - \lg \text{Kn}) \tau_T^{\text{cont}}] / 3$  [5, 32].

Уравнение состояния:

$$p = \rho_1 T R \sum_{i=1}^N \frac{\xi_i}{\mu_i},$$

где  $N$  — количество компонентов газовой смеси,  $\xi_i$  — массовая концентрация компонента,  $\mu_i$  — молярная масса компонента газовой смеси.

Закон сохранения количества частиц:

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \frac{\partial(n_2 u_2)}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

Выполним переход в систему отсчета, связанную с фронтом ударной волны. Перейдем к новой пространственной переменной, связанной с фронтом волны:  $\zeta = x - Dt$ , где  $D$  — скорость ударной волны. Массовые скорости в бегущей системе координат:  $U_i = u_i - D$ . Тогда система уравнений (1)–(4) сводится к системе, состоящей из законов сохранения потоков массы, импульса и энергии для газозвеси, закона сохранения количества частиц бора:

$$\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2 = c_1 = \rho_{10} U_{10} + \rho_{20} U_{20},$$

$$\rho_1 U_1^2 + \rho_2 U_2^2 + p = c_2 = \rho_{10} U_{10}^2 + \rho_{20} U_{20}^2 + p_0,$$

$$\rho_1 E_1 U_1 + \rho_2 E_2 U_2 + p U_1 = c_3 = \quad (5)$$

$$\rho_{10} E_{10} U_{10} + \rho_{20} E_{20} U_{20} + p U_{10},$$

$$n_2 U_2 = c_4 = n_{20} U_{20},$$

где  $c_1, c_2, c_3$  — константы уравнений, определяемые по начальным параметрам перед фронтом ударной волны.

Скорость газовой смеси находится по уравнению

$$U_1 = -\frac{b}{2a} - \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{c}{a}},$$

где  $a = -(c_1 - \rho_2 U_2) \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}$ ,  $b = (c_2 - \rho_2 U_2^2) \times \frac{\gamma}{\gamma - 1}$ ,  $c = (c_1 - \rho_2 U_2) e_1 + \rho_2 U_2 \left( e_2 + \frac{U_2^2}{2} \right) - c_3$ .

Система (5) дополняется уравнениями для потока массы, скорости и температуры частиц бора:

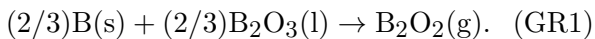
$$\frac{d(\rho_2 U_2)}{d\zeta} = -J,$$

$$\rho_2 U_2 \frac{dU_2}{d\zeta} = f, \quad (6)$$

$$\rho_2 c_v U_2 \frac{dT_2}{d\zeta} = Q_e,$$

где  $Q_e = q + 4\pi r_p^2 n_2 \left[ -\sum_{j=1}^5 R_j Q_j + \sigma \varepsilon_B (T_1^4 - T_2^4) \right]$  — тепловыделение,  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $\varepsilon_B = 0.84$  — степень черноты.

Замыкается данная система уравнений PSU-моделью воспламенения и горения частиц бора [10, 18–21]. В соответствии с данной моделью первая стадия — удаление оксидного слоя. На этой стадии протекают три химические реакции. Первая из них — испарение слоя жидкого оксида, которая представлена в виде глобальной реакции

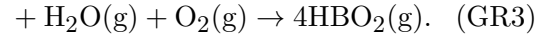
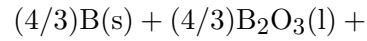
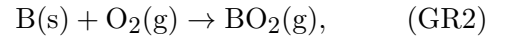


Скорость реакции:

$$R_1 = \frac{p_{\text{B}_2\text{O}_2}^0}{\frac{1}{\varphi_1 \nu_1} + \frac{1}{\frac{D_{\text{B}_2\text{O}_2, \text{g}} \text{Nu}_p}{RT_2 d}}},$$

где  $p_{\text{B}_2\text{O}_2}^0$  — равновесное давление пара,  $\varphi_1$  — вероятность реакции,  $\nu_1$  — коэффициент Герца — Кнудсена,  $D_{\text{B}_2\text{O}_2, \text{g}}$  — коэффициент диффузии в газе,  $T_2$  — температура частицы. Тепловыделение реакции  $Q_1 = 303\,124.32$  Дж/моль.

Две глобальные реакции для каждого из окислителей имеют вид:



Для реакций (GR2) и (GR3) записана единая формула для их скоростей в зависимости от окислителя:

$$R_j = \frac{X_{\text{BO}}^0}{\frac{1}{\varphi_j \nu_j p_j} + \frac{x_p}{D_{\text{BO}, \text{B}_2\text{O}_3} n}},$$

где  $X_{\text{BO}}^0$  — равновесная молярная доля  $(\text{BO})_n$  на границе твердого бора  $\text{B(s)}$  и жидкого оксидного слоя  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ ,  $x_p$  — толщина оксидного слоя,  $n$  — молярная плотность молекул жидкого оксидного слоя  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ . Тепловыделение реакций  $Q_2 = -284\,702.4$  Дж/моль,  $Q_3 = -43\,961.4$  Дж/моль.

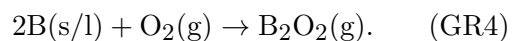
Уравнения изменения радиуса частицы (ядра частицы, состоящего из чистого бора)  $r_p$  и толщины оксидной пленки  $x_p$  на первой стадии имеют вид

$$U_2 \frac{dr_p}{d\zeta} = -\left[ \frac{2}{3} R_1 + R_2 + \frac{4}{3} R_3 \right] \frac{\mu_B}{\rho_B},$$

$$U_2 \frac{dx_p}{d\zeta} = -\left[ \frac{2}{3} R_1 + \frac{4}{3} R_3 \right] \frac{\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})}},$$

тогда диаметр частицы, покрытой оксидным слоем,  $d = 2(r_p + x_p)$ .

Вторая стадия — плавление и горение чистого бора. На данной стадии протекает глобальная реакция бора с кислородом:



Скорость данной реакции:

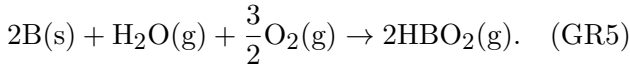
$$R_4 = k'_4 X_{O_2} p,$$

где  $p$  — давление газа,  $X_{O_2}$  — молярная доля кислорода в окружающей среде,  $k'_4 = \theta k_4$  — коэффициент скорости реакции,  $\theta = p_{O_2}/(p_{O_2} + p_{H_2O})$  — коэффициент поверхностного покрытия,  $p_{O_2}$  — парциальное давление кислорода в окружающей среде,  $p_{H_2O}$  — парциальное давление водяного пара в окружающей среде,

$$k_4 = \begin{cases} 94.22 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-17583}{T_2}\right), & T_2 > 2400 \text{ K}, \\ \frac{0.0031088}{\sqrt{T_2}} \exp\left(\frac{-5630}{T_2}\right), & 1750 < T_2 \leq 2400 \text{ K}, \\ \frac{15494.695}{\sqrt{T_2}} \exp\left(\frac{-32500}{T_2}\right), & 1600 < T_2 \leq 1750 \text{ K}, \\ 0, & T_2 \leq 1600 \text{ K}. \end{cases}$$

Тепловыделение реакции составляет  $Q_4 = -427053.6$  Дж/моль.

Реакция бора с водяным паром и кислородом имеет вид



Скорость реакции:

$$R_5 = k_5 \frac{X_{H_2O} p_{H_2O}}{RT_2},$$

$$k_5 = T_2^{0.5} \exp(-(69 \cdot 10^5)T_2^{-2} + 14912T_2^{-1} - 11.3),$$

где  $X_{H_2O}$  — молярная доля водяного пара в окружающей среде. Тепловыделение реакции  $Q_5 = -879228$  Дж/моль.

Изменение радиуса частицы на второй стадии:

$$U_2 \frac{dr_p}{d\zeta} = -\frac{\dot{m}_B}{\rho_2},$$

где  $\dot{m}_B = \frac{\xi_{O_2}}{R_{kin,O_2} + R_{diff,O_2}} + \frac{\xi_{H_2O}}{R_{kin,H_2O} + R_{diff,H_2O}}$  — скорость уноса массы расплавленного бора,  $\xi_i$  — массовая доля окислителя в окружающем газе,  $R_{kin,i} = \frac{\mu_i}{\mu_{mix} \mu_B k'_j p}$ ,  $R_{diff,i} = \frac{r_p}{\rho D} \nu_{st,i}$  —

кинетическое и диффузионное сопротивления реакций. Здесь  $\mu_i$  — молярная масса вещества,  $\rho D = 2.23 \cdot 10^{-5}$  кг/(м·с) — коэффициент диффузии, стехиометрические массовые соотношения:  $\nu_{st,O_2} = 1.48$ ,  $\nu_{st,H_2O} = 0.833$ .

При температуре 2450 К происходит плавление чистого бора. При этом температура частицы считается постоянной ( $Q_e = 0$ ), всё энергосодержание реакции идет на плавление бора. При данной температуре решается уравнение для доли расплавленного бора:

$$\rho_2 U_2 \Delta H_{m,B} \frac{df}{d\zeta} = q + 4\pi r_p^2 n_2 \left[ \sum_{j=4}^5 -R_j Q_j + \sigma \varepsilon_B (T_1^4 - T_2^4) \right],$$

где  $\Delta H_{m,B} = 23.6$  кДж/моль — теплота плавления бора.

Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений проводилось с помощью решателя жестких систем RADAU5, алгоритм которого описан в работе [33].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнялись для частиц диаметром  $1 \div 20$  мкм при их объемной концентрации  $m_2 = 10^{-5} \div 10^{-4}$ , толщина оксидного слоя в начальный момент  $x_p = 0.01d$  [м]. Выбор толщины оксидного слоя 1 % от диаметра (2 % от радиуса) обусловлен учетом оценок, приводимых в предыдущих исследованиях [9, 10], и достижением наилучшего согласования с экспериментальными данными по времени задержки воспламенения. В качестве окислителя были использованы кислород и смесь кислорода и водяного пара.

На всех графиках со структурами волн горения (рис. 2–4) четко можно разграничить две стадии. В тот момент, когда значение толщины оксидного слоя (штриховая кривая,  $x_p$ ) становится равным нулю, происходит полное удаление оксидного слоя с поверхности частицы, а значит, первая стадия считается завершенной. Уменьшение радиуса частицы (сплошная кривая,  $r_p$ ) свидетельствует о начале второй стадии горения. Частицы бора стремительно прогреваются, температура частиц растет. Когда оксидный слой исчезает, наступает вторая стадия процесса, чистый бор прогревается, и по

достижении температуры плавления (2450 К) начинается фазовый переход из твердой в жидкую фазу, о чем свидетельствует горизонтальный участок на профиле температуры. Температура на данном промежутке неизменна, потому что во время фазового перехода из твердого в жидкое состояние всё тепло, образующееся в результате химических реакций, расходуется на плавление и направлено на совершение фазового перехода. После полного расплавления частицы начинается горение, которое можно наблюдать по значительному росту температуры частиц. Частица считается полностью сгоревшей при конечном радиусе  $2 \cdot 10^{-8}$  м. Также плотность частиц постепенно уменьшается с уменьшением радиуса частиц и стремится к нулевому значению. Когда плотность частиц достигает нулевого значения, считается, что частиц больше не осталось и процесс горения завершен.

#### Воспламенение газозвеси частиц бора в кислороде

На рис. 2 приведено распределение параметров газа и частиц диаметром  $d = 1$  мкм при их объемной концентрации  $m_2 = 10^{-5}$ . На этом и последующих рисунках ударная волна распространялась по газозвеси при начальных давлении газа 25 кПа и температуре 295 К со скоростью 2125 м/с. Данной объемной концентрации частиц недостаточно, чтобы оказать значительное влияние на газовую фазу, существенно изменив ее параметры. Интенсивный рост температуры частиц совпадает по оси координат с моментом избавления частиц от оксидного слоя. При значении координаты  $\zeta = 0.0178$  м частицы считаются полностью прореагировавшими (сгоревшими).

При том же диаметре частиц и увеличении их объемной концентрации до  $m_2 = 10^{-4}$  заметно уменьшение времени задержки воспламенения (рис. 3). Такой эффект обусловлен наличием более интенсивного, чем при  $m_2 = 10^{-5}$ ,  $\rho$ -слоя за ударной волной, который наблюдается на кривой плотности частиц с пиковым значением при  $\zeta = 0.003 \div 0.005$  м (резкий рост плотности). Вместе с тем возрастает и температура газовой фазы, что влечет за собой более быстрый прогрев частиц за счет теплообмена.

На рис. 4 приведены результаты расчета для частиц диаметром  $d = 20$  мкм при их объемной концентрации  $m_2 = 10^{-4}$ . Из-за

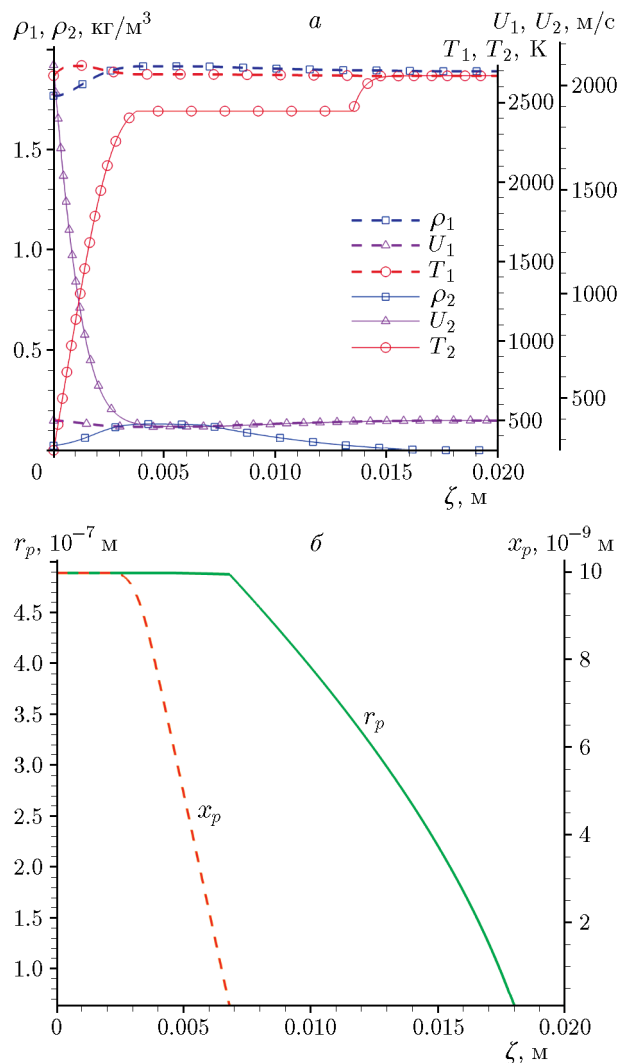


Рис. 2. Параметры газозвеси частиц бора размером  $d = 1$  мкм при объемной концентрации  $m_2 = 10^{-5}$  в зависимости от координаты (окислитель — кислород):

*a* — изменение плотности, температуры, скорости газовой фазы и частиц; *б* — изменение толщины оксидного слоя и радиуса частиц

увеличения размера частиц увеличивается время задержки воспламенения и время горения газозвеси. Так как время тепловой релаксации между газом и частицами пропорционально диаметру частиц, то увеличение диаметра приводит к увеличению времени тепловой релаксации. Тем самым теплообмен между газовой фазой и фазой частиц при увеличении диаметра частиц происходит медленнее. Это замедляет прогрев частиц и увеличивает время задержки воспламенения и время горения.

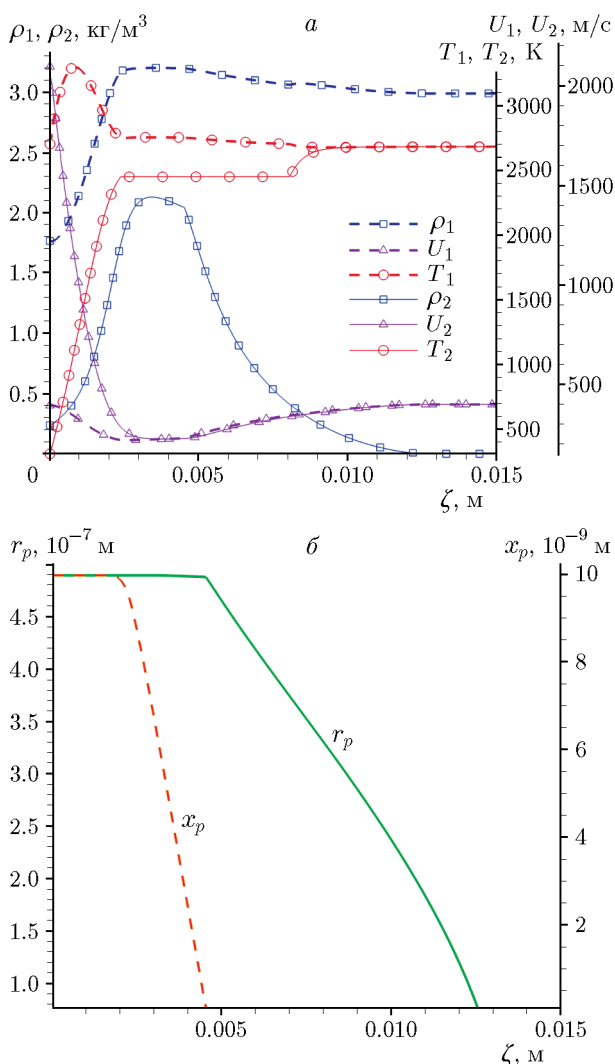


Рис. 3. Параметры газозвеси частиц бора размером  $d = 1$  мкм при объемной концентрации  $m_2 = 10^{-4}$  в зависимости от координаты (окислитель — кислород):

$a$  — изменение плотности, температуры, скорости газовой фазы и частиц;  $b$  — изменение толщины оксидного слоя и радиуса частиц

Выше приведены результаты расчетов для частиц диаметром  $1 \div 20$  мкм при температуре газа за ударной волной 2671 К и давлении около 1 МПа. Расчет для частиц меньшего и большего диаметра подтверждает зависимость физико-химических процессов воспламенения и горения бора от размера частиц. Таким образом, частицы меньшего диаметра быстрее прогреваются и раньше начинают реагировать с окислителем, тогда как частицы большего диаметра необходимо больше времени как для изначального прогрева, так и для протекания физико-химических процессов.

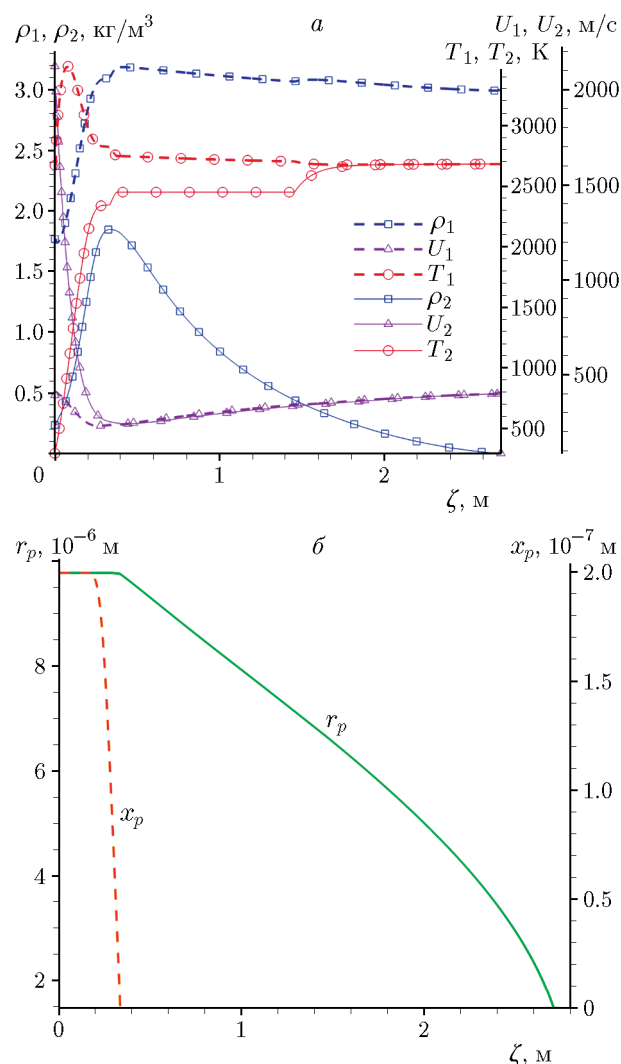


Рис. 4. Параметры для частиц размером  $d = 20$  мкм при объемной концентрации  $m_2 = 10^{-4}$  в зависимости от координаты (окислитель — кислород):

$a$  — изменение плотности, температуры, скорости газовой фазы и частиц;  $b$  — изменение толщины оксидного слоя и радиуса частиц

### Воспламенение газозвеси частиц бора в смеси водяного пара и кислорода

Также были проведены расчеты воспламенения и горения газозвеси частиц бора при разном составе окислителя. В качестве окислителя выступали кислород и водяной пар в различном соотношении. На рис. 5 приведена зависимость времени задержки воспламенения  $t_{ign}$  от концентрации паров  $\text{H}_2\text{O}$  для частиц диаметром 1, 7.5 и 20 мкм. Видно, что наличие паров воды неоднозначно влияет на время задержки воспламенения. При массовой концен-



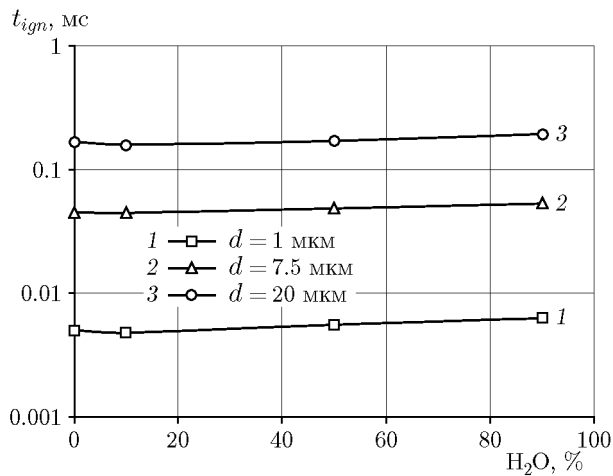


Рис. 5. Зависимость времени задержки воспламенения от концентрации паров  $\text{H}_2\text{O}$

трации водяного пара 10 % в смеси окислительного газа наблюдается незначительное уменьшение времени задержки воспламенения. Это можно объяснить тем, что скорость реакции окисления бора водяным паром (GR3) преобладает над скоростью реакции окисления бора кислородом (GR2). Увеличение концентрации водяного пара в смеси до 50 % не приводит к уменьшению времени задержки воспламенения, а при концентрации водяного пара 90 % время задержки воспламенения увеличивается.

В табл. 1 приведены значения скорости, давления, плотности и температуры газа за

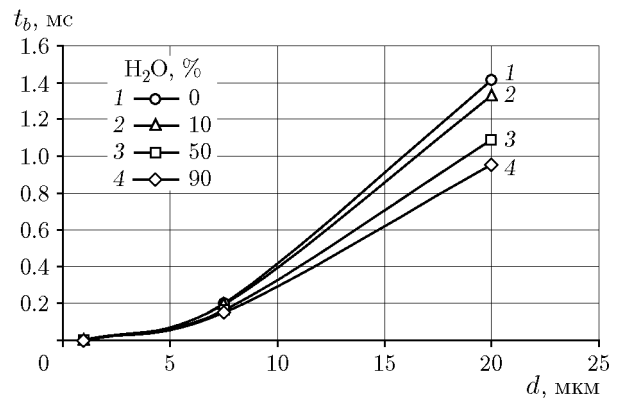


Рис. 6. Зависимость времени горения от диаметра частиц

ударной волной в зависимости от массовой концентрации водяного пара в смеси. Видно, что при увеличении доли водяного пара в смеси уменьшаются давление и температура газа за фронтом ударной волны. Снижение давления газа приводит к уменьшению скорости реакции (GR1), а снижение температуры газа уменьшает скорость теплообмена между газом и частицами, и тем самым уменьшается скорость роста температуры частиц. Последнее приводит к уменьшению скоростей реакций (GR2) и (GR3). Таким образом, время задержки воспламенения увеличивается. Кроме того, из табл. 1 следует, что добавление 10 % водяного пара

Таблица 1

Параметры за ударной волной						
$\text{H}_2\text{O}, \%$	$d, \text{мкм}$	$t_{\text{ign}}, \text{мс}$	$U_1, \text{м/с}$	$p_1, \text{Па}$	$\rho_1, \text{кг/м}^3$	$T_1, \text{К}$
0	1	0.00499	392	1 226 213	1.767	2 671
	7.5	0.0449				
	20	0.167				
10	1	0.00479	396	1 221 648	1.679	2 599
	7.5	0.0449				
	20	0.158				
50	1	0.00557	416	1 209 774	1.389	2 413
	7.5	0.0486				
	20	0.169				
90	1	0.00633	441	1 203 090	1.179	2 310
	7.5	0.0533				
	20	0.193				

незначительно уменьшает параметры за фронтом ударной волны. Поэтому при таких концентрациях скорости реакций (GR1) и (GR2) изменяются незначительно и время задержки воспламенения уменьшается.

Кроме того, были проведены расчеты времени горения частиц бора, из которых следует, что концентрация водяного пара влияет на время горения  $t_b$  однозначным образом, в отличие от времени задержки воспламенения (рис. 6). Чем больше содержание водяного пара в окислительном газе, тем меньше время горения. На второй стадии горения бора до температуры частиц 2 400 К быстрее протекает реакция окисления бора водяным паром (GR5), а после достижения этого значения в зависимости от температуры частиц, которая возрастает, начинает активно расти скорость реакции окисления частиц бора кислородом (GR4) [9].

### СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Проведение валидации модели для расчета воспламенения и горения газовзвеси бора в окислителе по времени задержки воспламенения и по времени горения возможно с данными экспериментов [14], в которых исследовались воспламенение и горение микрочастиц бора за отраженными ударными волнами. Частицы при малых объемных концентрациях достаточно диспергированы в газовзвеси, чтобы не влиять друг на друга, поэтому можно проводить сравнение с экспериментальными исследованиями, которые не зависят от количества сгорающих частиц.

В табл. 2 представлены параметры за проходящей ударной волной и соответствующие им значения рассчитанных и экспериментальных [14] времен задержки воспламенения частиц диаметром 20 мкм. Начальная скорость ударной волны варьировалась от 1 798 до 2 289 м/с. При скорости 1 798 м/с температура газа и давление за проходящей ударной волной принимают значения, достаточные для воспламенения частиц бора. Однако сравнительно большое время задержки воспламенения свидетельствует о медленном процессе воспламенения, тогда как с увеличением скорости ударной волны увеличиваются давление и температура газа и воспламенение происходит гораздо быстрее.

На рис. 7 изображена зависимость времени задержки воспламенения от температуры окружающего газа  $T_1$ . Согласование расчета и эксперимента для частиц диаметром 20 мкм получено в диапазоне температур окружающего газа 2 200 ÷ 3 000 К. Из экспериментальных данных известно, что предельной температурой окружающего газа, при которой происходит воспламенение бора, является температура порядка 1 900 К. А среднее время задержки воспламенения составляет около 250 мкс при температуре газа 3 000 К. Полученные нами данные качественно и количественно совпадают (в пределах погрешности) с экспериментом. Выпадает из общего тренда лишь одна экспериментальная точка, в которой нет совпадения с расчетными данными. Эта точка показывает предельные параметры воспламенения и соответствует времени задержки воспламенения 700 мкс при 1 900 К.

Таблица 2

Параметры ударных волн и время задержки воспламенения. Сравнение с экспериментами [14]

$U_{10}$ , м/с	$p_{10}$ , кПа	$p_1$ , Па	$T_1$ , К (расчет)	$T_1$ , К (эксперимент [14])	$t_{ign}$ , мс, $D_p = 20$ мкм (расчет)	$t_{ign}$ , мс, $D_p = 20$ мкм (эксперимент [14])	Погрешность, %
1 798	25	877 160	1 990	1 914	1.617	0.769	110
1 896		975 926	2 182	2 184	0.743	0.662	10
2 027		1 115 771	2 526	2 497	0.344	0.350	1.7
2 092		1 189 190	2 597	2 598	0.310	0.308	0.6
2 158		1 264 939	2 670	2 667	0.279	0.291	4
2 223		1 343 019	2 820	2 843	0.236	0.291	19
2 289		1 423 430	3 053	3 043	0.188	0.235	20

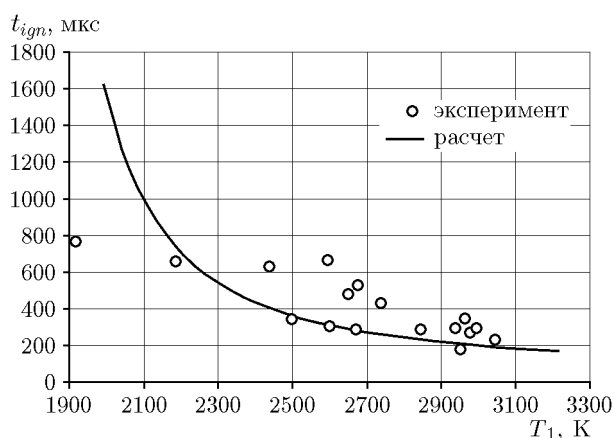


Рис. 7. Зависимость времени задержки воспламенения от температуры газа, сравнение с [14]

Возможно, при низких температурах окружающего газа необходимо особым образом описывать химические реакции воспламенения бора (GR1)–(GR3). Также стоит отметить, что при снижении температуры окружающего газа уменьшается и количество экспериментальных точек, описывающих процесс воспламенения, что затрудняет установление однозначного согласования имеющихся данных. Проведена оценка отклонения расчетных данных от экспериментальных (см. табл. 2). Если не брать во внимание выпадающую точку в области предельных температур воспламенения, то отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 20 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физико-математическая модель воспламенения и горения газовзвеси частиц бора в окислителе (кислород, смесь кислорода и водяного пара) за проходящими ударными волнами на основе PSU-модели воспламенения и горения одиночной частицы бора.

На основе данной модели рассчитаны структуры волн горения газовзвеси частиц бора в кислороде и в смесях кислорода и водяного пара различного состава. Установлено, что при увеличении объемной концентрации частиц в смеси уменьшается время задержки воспламенения из-за наличия более интенсивного  $\rho$ -слоя за ударной волной. При этом увеличение диаметра частиц приводит к увеличению времени задержки воспламенения вследствие увеличения времени тепловой релаксации между газом и частицами.

Получены зависимости времени задержки воспламенения частиц бора от диаметра частиц и массовой концентрации водяного пара в окислителе, из которых следует, что при увеличении концентрации водяного пара в окислительном газе до 10 % время задержки воспламенения уменьшается, а при дальнейшем увеличении концентрации — увеличивается. Кроме того, добавление водяного пара в смесь монотонно сокращает время горения частиц бора.

Показано качественное и количественное согласование рассчитанных времен задержки воспламенения с экспериментальными данными для частиц диаметром 20 мкм при температуре окружающего газа 2200 ÷ 3000 К.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10083, <https://rscf.ru/project/21-79-10083/>).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., Gupta G. S. Studies on the ignition behaviour of boron powder // *Thermochim. Acta*. — 2010. — V. 500, N 1-2. — P. 63–68. — DOI: 10.1016/j.tca.2009.12.011.
2. Crouch I. G., Franks G. V., Tallon C., Thomas S., Naebe M. Glasses and ceramics // *The Sci. Armour Mater.* — 2017. — Ch. 7. — P. 331–393. — DOI: 10.1016/B978-0-08-100704-4.00007-4.
3. Таскаев С. Ю. Бор-нейтронозахватная терапия злокачественных опухолей: основы, история и текущее состояние // *Онкологический журнал: лучевая диагностика, лучевая терапия*. — 2019. — Т. 2, № 2. — С. 66–83. — DOI: 10.37174/2587-7593-2019-2-2-66-83. — EDN: ZBJVKF.
4. Федоров А. В., Хмель Т. А. Математическое моделирование детонации алюминиевой пыли в кислороде с учетом скоростной неравномерности частиц // *Физика горения и взрыва*. — 1997. — Т. 33, № 6. — С. 80–91.
5. Хмель Т. А., Федоров А. В. Моделирование плоских волн детонации в газовзвеси наноразмерных частиц алюминия // *Физика горения и взрыва*. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 71–81. — DOI: 10.15372/FGV20180208. — EDN: YWJNGM.

6. Хмель Т. А., Лаврук С. А. Моделирование ячеистой детонации в газовзвешах субмикронных частиц алюминия с различными распределениями концентрации // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 3. — С. 3–18. — DOI: 10.15372/FGV20220301. — EDN: ROBAUУ.
7. Гидаспов В. Ю. Численное моделирование стационарных волн горения и детонации в смеси частиц магния с воздухом // Тр. МАИ. — 2013. — № 66.
8. Федоров А. В., Тропин Д. А. Математическая модель воспламенения образцов магния в расширенном диапазоне параметров // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 64–71. — EDN: JZGCGV.
9. Zhou W., Yetter R. A., Dryer F. L. Multi-phase model for ignition and combustion of boron particles // Combust. Flame. — 1999. — V. 177, N 1-2. — P. 227–243. — DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00079-0.
10. Hussmann B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles — Part I: Theory // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 4. — P. 803–821. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.12.010.
11. Mačák A., Semple J. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol. — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191. — DOI: 10.1080/00102206908952199.
12. Гуревич М. А., Кирьянов И. М., Озеров Е. С. Горение одиночных частиц бора // Физика горения и взрыва. — 1969. — Т. 5, № 2. — С. 217–222.
13. Glassman I., Williams F. A., Antaki P. A physical and chemical interpretation of boron particle combustion // Symp. (Int.) Combust. — 1984. — V. 20, N 1. — P. 2057–2064. — DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80707-4.
14. Krier H., Burton R. L., Pirman S. R., Spalding M. J. Shock initiation of crystalline boron in oxygen and fluorine compounds // J. Propul. Power. — 1996. — V. 12, N 4. — P. 672–679. — DOI: 10.2514/3.24088.
15. 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. — DOI: 10.2514/2.5282.
16. Гапоненко Л. А., Буйновский С. Н., Тулузов Ю. И., Яковлева Т. А. Модель воспламенения одиночной частицы бора во влажных средах // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 13–19.
17. King M. K. Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburners // Combust. Sci. Technol. — 1972. — V. 5, N 1. — P. 155–164. — DOI: 10.1080/00102207208952516.
18. Yeh C. L., Kuo K. K. Ignition and combustion of boron particles // Prog. Energy Combust. Sci. — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541. — DOI: 10.1016/S0360-1285(96)00012-3.
19. Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // Combust. Flame. — 2001. — V. 127, N 1-2. — P. 1935–1957. — DOI: 10.1016/S0010-2180(01)00299-1.
20. Рашковский С. А., Милехин Ю. М., Федорычев А. В. Влияние распределенного подвода воздуха в камеру дожигания ракетно-прямоточного двигателя на полноту сгорания частиц бора // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 6. — С. 38–52. — DOI: 10.15372/FGV20170605. — EDN: ZVMVDH.
21. Kalpakli B., Acar E. B., Ulas A. Improved combustion model of boron particles for ducted rocket combustion chambers // Combust. Flame. — 2017. — V. 179. — P. 267–279. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.02.015.
22. Ao W., Yang W., Wang Y., Zhou J., Liu J., Cen K. Ignition and combustion of boron particles at one to ten standard atmosphere // J. Propul. Power. — 2014. — V. 30, N 3. — P. 760–764. — DOI: 10.2514/1.B35054.
23. Гидаспов В. Ю. Численное моделирование стационарных волн горения и детонации в смеси частиц бора с воздухом // Тр. МАИ. — 2016. — № 91.
24. Арефьев К. Ю., Яновский Л. С. Исследование эффективности горения борсодержащих частиц конденсированной фазы в каналах с распределенным подводом воздуха // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 63–72. — DOI: 10.15372/FGV20190106. — EDN: YVPAFV.
25. Ягодников Д. А. Экспериментальное исследование газодисперсного пламени частиц бора // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 64–71. — EDN: OPWJPT.
26. Шпара А. П., Ягодников Д. А., Сухов А. В. К вопросу о влиянии размера частиц на механизм горения бора в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 4. — С. 112–120. — DOI: 10.15372/FGV20200411. — EDN: NIBDGG.
27. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. — М.: Наука, 1987. — Ч. 1, 2.
28. Медведев А. Е., Федоров А. В., Фомин В. М. Описание воспламенения и горения смесей газа и твердых частиц методами механики сплошной среды // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 2. — С. 3–9.
29. Бойко В. М., Киселев В. П., Киселев С. П., Папырин А. Н., Поплавский С. В., Фомин В. М. О взаимодействии ударной волны с облаком частиц // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 86–99.
30. Сандарам Д., Янг В., Зарко В.Е. Горение наночастиц алюминия (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 37–63. — EDN: TQUWMP.

31. **Filippov A. V., Rosner D. E.** Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime // Int. J. Heat Mass Transfer. — 2000. — V. 43, N 1. — P. 127–138. — DOI: 10.1016/S0017-9310(99)00113-1.
32. **Хмель Т. А.** Моделирование ячеистой детонации в газовзвесьях субмикронных и наноразмерных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 5. — С. 73–82. — DOI: 10.15372/FGV20190509. — EDN: LSFURA.
33. **Hairer E., Wanner G.** Solving Ordinary Differential Equations. II: Stiff and Differential-Algebraic Problems. — 2nd ed. — Berlin, Heidelberg: Springer, 1996.

*Поступила в редакцию 18.01.2023.*

*После доработки 13.03.2023.*

*Принята к публикации 05.04.2023.*

---