

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОДИСПЕРСНОГО ПЛАМЕНИ ЧАСТИЦ БОРА

Д. А. Ягодников

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва
daj@mx.bmstu.ru

Рассмотрены результаты исследования стабилизации пламени предварительно перемешанной боровоздушной смеси на срезе сопла горелки типа бунзеновской. С помощью спектроскопической кино съемки определено значение нормальной скорости горения газозвеси частиц бора. Выполнен качественный спектральный анализ газодисперсного пламени, в результате которого установлено наличие флукуационных полос в интервале $508 \div 600$ нм, обусловленных излучением молекул VO_2 , что подтверждает реализацию газофазного горения частиц бора в составе газозвеси. Проведенный химический, дисперсионный и морфологический анализ конденсированных продуктов сгорания порошкообразного бора в воздухе показал наличие частиц субмикронных и микронных фракций со среднесчетными диаметрами 100 нм и 14 мкм соответственно.

Ключевые слова: бор, газозвесь, пламя, продукты сгорания, спектральный анализ, дисперсный анализ.

Бор уже долгое время считается одним из наиболее эффективных горючих. Однако с момента первых публикаций, в которых приведены зависимости основных характеристик горения и воспламенения частиц бора [1], исследования последнего как горючего двигательных и энергетических установок полностью не завершены. Объяснение этого заключается в уникальных свойствах бора, которые определяют его потребительские качества, в том числе энергетические характеристики и закономерности процессов воспламенения и горения. Проблемам теории и практики применения борсодержащих горючих посвящено множество научных конференций, среди которых следует отметить международный симпозиум «Горение борсодержащих твердых топлив и твердых горючих», Лампольдсхаузен, Германия, 1991 г. [2].

Большинство работ по бору, в частности [3–6], посвящено экспериментально-теоретическому исследованию процессов воспламенения и горения одиночных частиц и конгломератов. Горение совокупности частиц бора, представляющей собой газозвесь, изучено значительно меньше (см., например, [7, 8]). Так, в работе [7] основное внимание уделялось исследованию структуры пламени и определению

нормальной скорости пламени, а в [8] определялась температура воспламенения аэрозвеси частиц бора при изменении их относительной массовой концентрации. Однако в этих публикациях отсутствуют какие-либо сведения о химическом составе и дисперсности конденсированных продуктов сгорания.

В связи с этим цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании особенностей стабилизации пламени и горения газозвеси частиц бора, а также в изучении морфологии и дисперсности конденсированных продуктов сгорания бора.

Эксперименты проводили на установке, рабочий участок которой использовался для исследования влияния внешнего электрического поля на стабилизацию аэродисперсного пламени частиц алюминия [9]. Схема газодисперсной горелки приведена на рис. 1. Ее отличительной особенностью является возможность использования форсуночной или напорной подачи порошкообразного бора в рабочий участок, что обусловлено трудностью транспортирования бора только несущим газом вследствие большего аутогезионного взаимодействия между частицами бора по сравнению с частицами алюминия.

Установка функционирует следующим образом. Порошок бора загружается в бак 1 с сужающимся выходным конусом (рис. 1). Соотношение диаметра бака и выходного трубопровода выбрано таким, чтобы реализовалась

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-3215.2008.08).

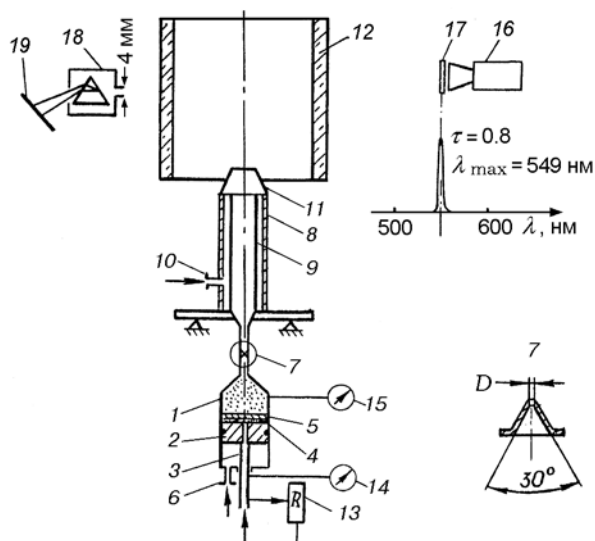


Рис. 1. Схема газодисперсной горелки:

1 — бак, 2 — поршень, 3 — трубка для подачи воздуха, 4 — прокладки из войлока, 5 — прокладки из пористо-сетчатого материала, 6, 10 — штуцеры, 7 — устройство для подачи горючего, 8 — корпус горелки, 9 — трубка, 11 — конфузорное сопло, 12 — прозрачная труба, 13 — датчик перемещения поршня, 14, 15 — манометры, 16 — кинокамера, 17 — светофильтр, 18 — спектрограф, 19 — фотопластинка

подача порошка заторможенным плотным слоем. Слой порошка поджимается поршнем 2, через отверстие в котором поступает (по трубке 3) транспортирующий газ (воздух). Для равномерного заполнения слоя порошка газом предусмотрен набор прокладок из войлока 4 и пористо-сетчатого материала 5. Перемещение поршня обеспечивается наддувом полости за ним воздухом через штуцер 6 (перепад давления на поршне 0.3 ÷ 0.4 МПа).

Порошкообразное горючее подается через профилированный участок 7, который задает расход. Кроме того, при прохождении через минимальное сечение происходит разрушение заторможенного плотного слоя, и далее в рабочую зону порошок поступает в псевдооживленном состоянии. Конфузорный участок выполнен в виде конуса с углом сужения 30°, что необходимо для снижения вероятности запрессовки порошка. Изменяя диаметр минимального сечения D , можно было увеличивать или уменьшать расход порошкообразного бора.

Корпусом горелки служит металлическая труба 8 длиной 265 мм, внутреннего диаметра 28 мм. Коаксиально корпусу расположена

трубка 9 внутреннего диаметра 13.5 мм. По кольцевому зазору, образованному внутренней и внешней трубками, через штуцер 10 подается дополнительный газообразный компонент, например воздух, с целью исследования характеристик диффузионного пламени аэрозвеси. Для уменьшения неоднородности поля скорости на входе в рабочую зону и стабилизации пламени на корпус горелки устанавливается конфузорное сопло 11 диаметром $d_{nozzle} = 15$ мм. На 20 мм ниже среза сопла находится прозрачная кварцевая труба 12 длиной 300 мм, диаметром 100 мм, используемая для устранения влияния внешних возмущений на ламинарное пламя.

Система измерения и регистрации состоит из датчика перемещения поршня 13 и манометров 14, 15. Стабилизированное на срезе сопла горелки газодисперсное пламя снимали кинокамерой 16 («Красногорск-3») со скоростью протяжки пленки до 48 кадр/с через интерференционный светофильтр 17. Предусмотрена также регистрация спектра излучения продуктов сгорания в видимом диапазоне длин волн спектрографом ИСП-51 (18) на фотопластинку 19.

Экспериментальные исследования проводились с использованием бора БСД-УПЗ-Э, представляющего собой малосыпучий порошок черного цвета. Результаты кондуктометрического дисперсного анализа порошкообразного

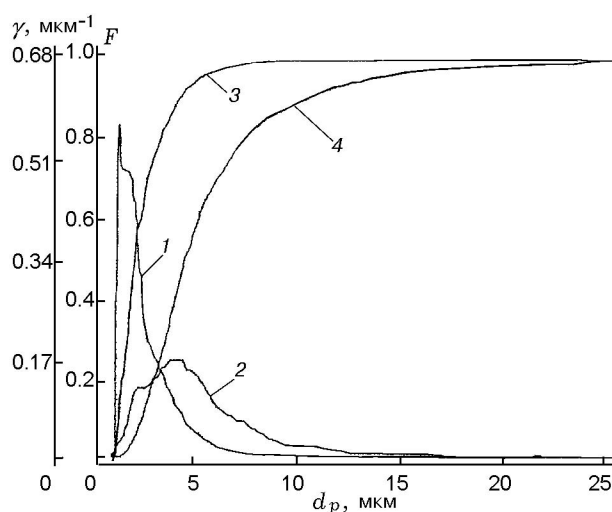


Рис. 2. Дисперсные характеристики порошкообразного бора:

1, 2 — дифференциальное (γ) распределение количества и объема частиц по размеру; 3, 4 — интегральное (F) распределение количества и объема частиц по размеру

бора представлены на рис. 2 в виде интегральных (F) и дифференциальных (γ) распределений по диаметру частиц d_p .

Как видно, наибольшее количество частиц имеют диаметр ≈ 5 мкм. Количество крупных частиц ($20 \div 30$ мкм) незначительно, однако их массовая доля велика. Примечательно, что вид зависимости не совпадает ни с нормальным, ни с логарифмически-нормальным распределением. Необходимо также иметь в виду следующее. По технологическим причинам частицы бора неправильной формы образуют конгломераты, и вполне вероятно, что зарегистрированные при измерениях большие размеры соответствуют не одиночным частицам, а конгломератам.

Как показало дополнительное седиментационное разделение частиц в воде на две фракции, массовая доля частиц размером $0.3 \div 6$ мкм составляет 59 ± 3 %. Частицы этой фракции имеют произвольную форму (рис. 3, а). Встречаются частицы, заметная часть поверхности которых плоская.

Среди крупной фракции частиц размером от 6 до $60 \div 70$ мкм сферические частицы практически не встречаются (рис. 3, б). Наблюдаемые частицы имеют в целом близкие размеры

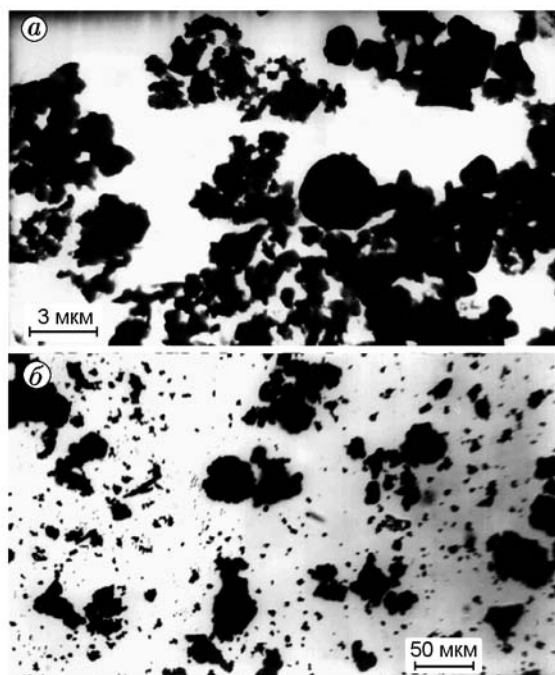


Рис. 3. Фотография частиц бора:
а — фракция $0.3 \div 6$ мкм, б — фракция $6 \div 70$ мкм

в трех направлениях. Поверхность частиц весьма развита.

В результате статистической обработки первичных данных определены средние размеры частиц, приведенные в табл. 1. Для сравнения в ней указаны средние диаметры выпускаемого промышленностью порошка алюминия марки АСД-4.

Для воспламенения частиц бора использовалось пилотное пропановоздушное пламя, компоненты которого в соотношении, близком к стехиометрическому, поступали в горелку через штуцер 10 (см. рис. 1). Реализуемая при этом температура продуктов сгорания (по результатам термодинамических расчетов, например, $T^* \approx 2293$ К при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.61$, табл. 2, 3) оказалась достаточной для воспламенения частиц бора и его горения в газофазном режиме с образованием субоксидов. Последнее подтверждается результатами спектрального анализа газодисперсного пламени, зафиксированного на фотопластинке (рис. 4, б, в).

Спектр излучения продуктов сгорания бора по сравнению со спектром излучения продуктов сгорания алюминия (рис. 4, а) не является непрерывным, что означает отсутствие конденсированной фазы в зоне пламени, на которую настроена оптическая система спектрографа. Вместе с тем, зарегистрирована система полос в интервале $450 \div 600$ нм. В работе [10] показано, что излучение в зеленом диапазоне ($548 \div 550$ нм) обусловлено молекулами VO_2 . На длине волны 589 нм зарегистрирован также дублет натрия Na^D (рис. 4, б, в), соли которого являются естественной примесью.

Полученный результат, с одной стороны, подтверждает существующие модели газофазного горения бора [3, 4], согласно которым в

Таблица 1

Среднестатистические размеры порошкообразных компонентов

Тип порошка	d_{10}	d_{20}	d_{30}	d_{32}	d_{43}
	мкм				
АСД-4	4.3	4.9	5.6	7.4	10.1
БСД-УПЗ-Э	4.9	5.5	6.2	7.9	10.9

Примечание. d_{10} — среднесчетный, d_{20} — среднеквадратический, d_{30} — среднекубический диаметр, d_{32} — диаметр Заутера, d_{43} — среднемассовый диаметр.

Таблица 2

Результаты термодинамического расчета

Топливо	Термодинамические характеристики горения							
	T^* , К	I , кДж/кг	c_p , кДж/кг	k	μ	η , Па·с	λ , Вт/(м·К)	
Состав 1	2 293	-135.34	1.505	1.249	27.74	$6.30 \cdot 10^{-5}$	0.1574	
Состав 2	2 303	-71.79	1.404	1.246	29.96	$6.48 \cdot 10^{-5}$	0.1289	
Состав продуктов сгорания (относительные массовые концентрации)								
	O ₂	H	H ₂	OH	N ₂	NO	CO	CO ₂
Состав 1	0	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$75.32 \cdot 10^{-4}$	$1.97 \cdot 10^{-5}$	0.6773	$4.55 \cdot 10^{-6}$	0.1083	0.0019
Состав 2	0.0382	$7.05 \cdot 10^{-6}$	$3.33 \cdot 10^{-5}$	$17.89 \cdot 10^{-4}$	0.7156	$63.24 \cdot 10^{-4}$	0.0032	0.0862
	H ₂ O	BO	BO ₂	B ₂ O ₂	B ₂ O ₃	HBO	BOH	HBO ₂
Состав 1	0.0042	$16.28 \cdot 10^{-4}$	0.00052	$84.54 \cdot 10^{-4}$	0.0889	$50.06 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	0.0960
Состав 2	0.0282	$1.47 \cdot 10^{-5}$	0.00729	$8.35 \cdot 10^{-7}$	0.0138	$3.28 \cdot 10^{-6}$	$2.14 \cdot 10^{-9}$	0.0987
	H ₃ BO ₃	e ⁻	O ₂ ⁺	H ₃ O ⁺	NO ⁺	HCO ⁺	BO ⁻	BO ₂ ⁻
Состав 1	$1.66 \cdot 10^{-7}$	$5.62 \cdot 10^{-18}$	0	$3.16 \cdot 10^{-11}$	$2.99 \cdot 10^{-12}$	$8.92 \cdot 10^{-12}$	$5.55 \cdot 10^{-12}$	$8.13 \cdot 10^{-11}$
Состав 2	$1.29 \cdot 10^{-6}$	$1.01 \cdot 10^{-17}$	$3.37 \cdot 10^{-14}$	$6.14 \cdot 10^{-12}$	$1.71 \cdot 10^{-9}$	0	$1.06 \cdot 10^{-13}$	$2.45 \cdot 10^{-9}$

Примечание. Состав 1: 0.885 — воздух, 0.0575 — бор, 0.0575 — пропан; состав 2: 0.94, 0.03, 0.03 соответственно (указаны относительные массовые концентрации). I — полная энтальпия; k , c_p — соответственно показатель адиабаты и теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении для «замороженного» расширения; μ — относительная молекулярная масса газовой фазы; η — коэффициент динамической вязкости; λ — коэффициент теплопроводности для «замороженного» расширения.

Таблица 3

Характеристики горения топливовоздушной смеси

g_{air}	g_B	$g_{C_3H_8}$	T^* , К	α	Объемные доли субоксидов бора		
					$r_{BO_2} \cdot 10^3$	$r_{BO} \cdot 10^3$	$r_{B_2O_2}$
0.885	0.0575	0.0575	2 293	0.61	0.3	1.6	$0.48 \cdot 10^{-2}$
0.911	0.0595	0.03	2 344	0.75	0.8	0.12	$0.16 \cdot 10^{-4}$
0.94	0.03	0.03	2 303	1.22	5,2	0.018	$0.53 \cdot 10^{-6}$
0.954	0.031	0.015	1 957	1.5	0.74	0.0001	$0.18 \cdot 10^{-8}$

Примечание. g_{air} , g_B , $g_{C_3H_8}$ — относительные массовые концентрации воздуха, бора, метана.

пламени образуются субоксиды BO₂, BO, B₂O₂ и др., а с другой — коррелирует с данными термодинамического расчета горения топливной композиции бор — пропан — воздух (см. табл. 3).

На основе анализа спектра горения бора выбрана рабочая длина волны излучения для проведения спектроскопической кинесъемки $\lambda_{max} = 549$ нм. Этому значению соответствует максимум пропускания интерференционного светофильтра, характеристика которого пока-

зана на рис. 1 (поз. 17). Таким образом, получаемое на киноплёнке изображение представляет пространственное расположение в спектре молекул BO₂. Причем интенсивность излучения и, следовательно, степень почернения фотоэмульсии связаны с температурой среды и зависят от концентрации и коэффициента излучения молекул. Теоретически доказано [11], что измеренная данным способом температура соответствует колебательной температуре пламени (отличающейся в общем случае от тер-

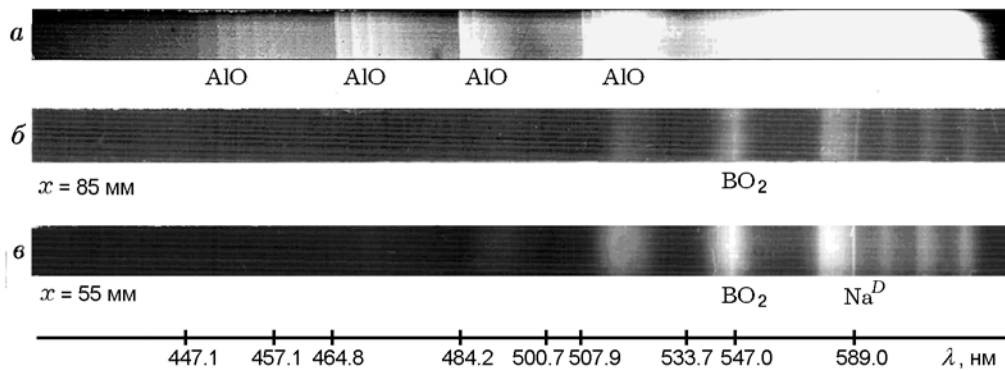


Рис. 4. Спектр излучения продуктов сгорания алюминия (а) и бора (б, в) в воздухе:
 б — на расстоянии от среза сопла горелки 85 мм, в — 55 мм

модинамической), поскольку реальный процесс горения характеризуется определенной степенью неравновесности и, как следствие, задержкой возбуждения молекул VO_2 .

Для количественного анализа получаемого изображения необходимо знать коэффициент суммарной спектральной излучательной способности VO_2 для выбранной полосы (549 нм). Для этого, как правило, определяют или вычисляют относительные вероятности переходов для полосы. Таким образом, можно заключить, что измерение температуры пламени по колебательному молекулярному спектру сопряжено с определенными методическими трудностями, преодоление которых представляет собой актуальную фундаментальную и прикладную задачу.

Из представленных на рис. 5 кинограмм следует, что факел пламени имеет вытянутую, близкую к конической форму. Вблизи среза сопла горелки наблюдается внутренний конус с наибольшей интенсивностью излучения, где, очевидно, реализуется максимальная скорость химических реакций. При удалении от среза сопла горелки температура постепенно уменьшается и в районе вершины внешнего конуса начинается процесс образования конденсированного оксида B_2O_3 , частицы которого (белого цвета) имеют субмикронный размер. Этим процесс горения аэрозвеси частиц бора аналогичен коптящему углеводородному пламени и горению аэрозвеси частиц алюминия.

По видимой границе внешнего конуса можно определить значение нормальной скорости пламени u_n из выражения

$$u_n = u_{out} \cos \varphi,$$

где u_{out} — скорость потока на срезе сопла, φ — угол между направлением потока и нормалью к поверхности пламени.

Выполненная обработка отдельного кадра с изображением пламени (рис. 5, б) дает значение угла $\varphi \approx 81^\circ$. Тогда из оценочного расчета кинограмм следует $u_n = 0.24$ м/с, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами [7] и расчетными значениями [12]. Обратим внимание, что на кинограммах отсутствуют треки частиц, поскольку достаточно мелкие частицы бора успевают воспламениться и сгореть при прохождении через внутренний конус пламени. Данное положение согласуется с результатами спектрального анализа: спектр продуктов сгорания состоит из системы молекулярных полос (см. рис. 4).

Рассмотрим результаты анализа конденсированных продуктов сгорания газозвеси частиц бора, отобранных за видимой границей пламени на лист из нержавеющей стали размером 400×300 мм, который вводился за вершиной внешнего конуса перпендикулярно оси потока. Образующиеся в газодисперсном пламени частицы оседали на лист ($\approx 50\%$) и затем направлялись на дальнейший анализ.

Подробно методика дисперсного анализа приведена в работе [9]. Исходный светло-серый порошок, отобранный за срезом сопла горелки, по структуре очень рыхлый и плохосыпучий, что определяет его сходство с конденсированными продуктами сгорания аэрозвеси частиц алюминия, полученными в аналогичных условиях. В осадке наблюдаются крупные фрагменты, представляющие собой конгломераты размером в плане до 3×1 мм. Размер частиц порошка — от сотых долей микрометра

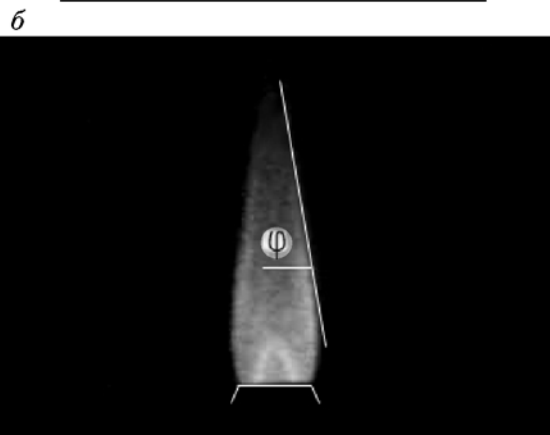
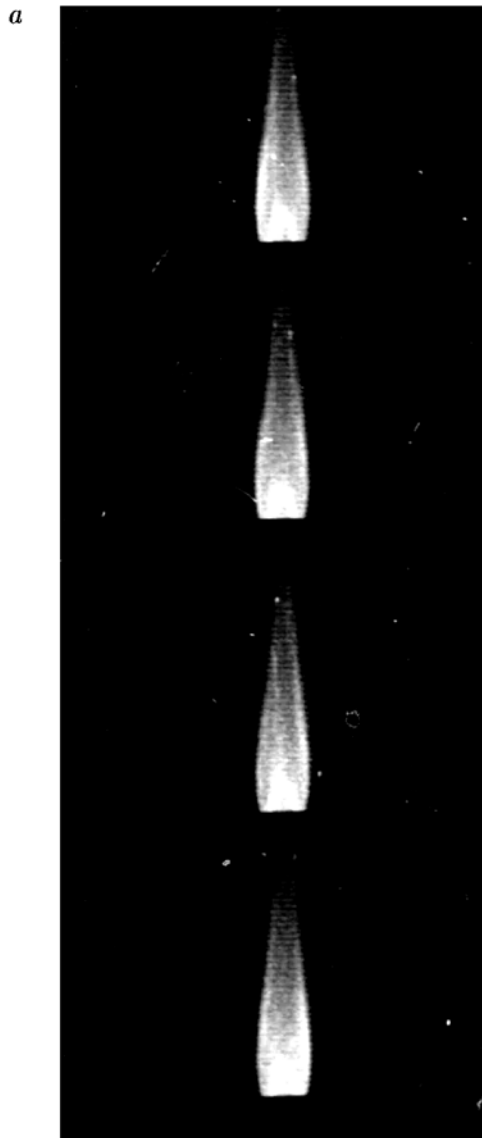


Рис. 5. Кинограмма газодисперсного пламени состава 1 (а) и схема обработки отдельного кадра (б):

скорость съемки 12 кадр/с, $\alpha = 0.61$, $d_{nozzle} = 15$ мм, $u_{out} = 1.45$ м/с

до нескольких миллиметров. Большинство частиц размером до $30 \div 40$ мкм состоит из прозрачного материала. Присутствуют прозрачные или полупрозрачные частицы различных размеров, содержащие вкрапления черного или темно-коричневого цвета.

Основным конденсированным продуктом сгорания бора является оксид B_2O_3 , растворимый в воде, поэтому разделение частиц на фракции $0.06 \div 5$ мкм и $5 \div 100$ мкм проводилось в гептане. Массовая доля мелкой фракции составила 90 %, крупной — 10 %.

Анализ частиц мелкой фракции выполнен с помощью электронного микроскопа. Выяснилось, что все мелкие частицы B_2O_3 имеют сферическую форму и их максимальный диаметр составляет ≈ 0.5 мкм (рис. 6). Частиц размером $0.5 \div 5$ мкм не зарегистрировано. Распределения количества и объема частиц по размеру и среднестатистические диаметры приведены на рис. 7, а и в табл. 4.

Размеры частиц крупной фракции, фотография которых приведена на рис. 8, измеряли на оптическом микроскопе. Интегральные и

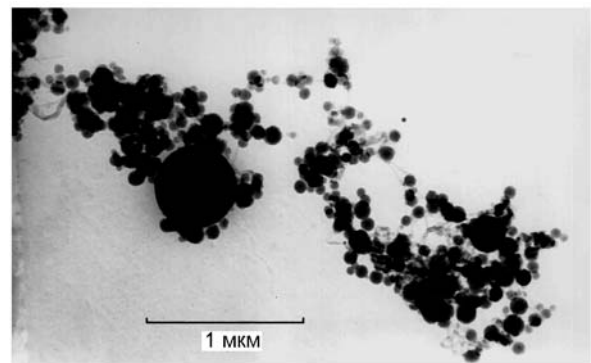


Рис. 6. Фотография субмикронных частиц продуктов сгорания бора

Таблица 4

Средние диаметры частиц конденсированной фазы				
d_{10}	d_{20}	d_{30}	d_{32}	d_{43}
мкм				
Мелкая фракция $0.06 \div 5$ мкм				
0.1	0.11	0.12	0.15	0.19
Крупная фракция				
14.0	17.2	21.7	34.8	51.7

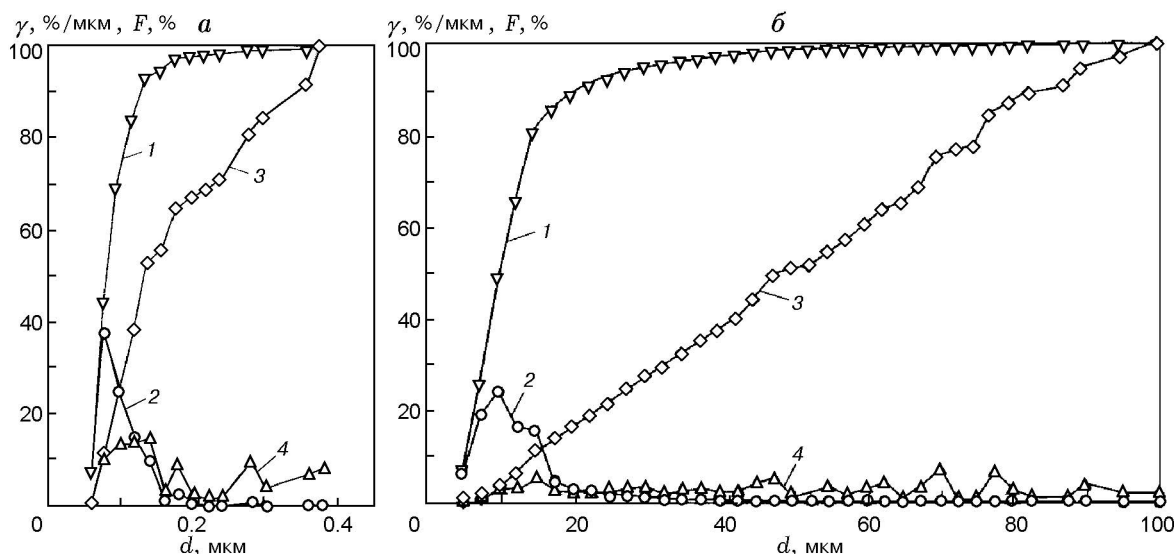


Рис. 7. Распределение частиц по размеру мелкой (а) и крупной (б) фракций частиц B_2O_3 :

1 — интегральное распределение количества, 2 — дифференциальное распределение количества, 3 — интегральное распределение объема, 4 — дифференциальное распределение объема

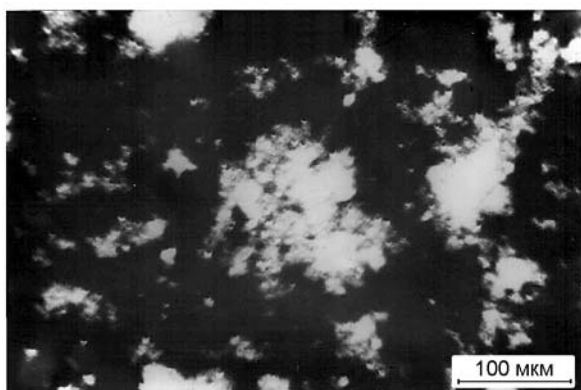


Рис. 8. Фотография частиц крупной фракции продуктов сгорания бора

дифференциальные распределения количества и объема частиц по диаметру представлены на рис. 7, б, рассчитанные по ним среднестатистические размеры — в табл. 4.

Выполненный по ацидометрической методике [13] химический анализ показал, что в конденсированных продуктах сгорания относительное массовое содержание борного ангидрида B_2O_3 составляет 85.2 %, недогоревшего бора — 12.5 %. Оставшаяся доля (2.3 %) может быть представлена карбидом и нитридом бора, поскольку в богатой смеси при недостатке кислорода бор может взаимодействовать с углеродом и азотом, присутствующими в пламени.

На основании анализа приведенных результатов экспериментальных исследований можно сделать вывод, что газодисперсное пламя порошкообразного бора стабилизируется при низких скоростях (0.24 м/с), процесс преобразования бора в продукты сгорания протекает через промежуточные реакции, в которых образуются диоксид бора BO_2 , окрашивающий пламя в зеленый цвет, а также субмикронные частицы борного ангидрида B_2O_3 , что свидетельствует об общности процессов горения порошкообразных алюминия, бора и магния в составе газозвесей.

Автор выражает особую признательность сотрудникам ИПХФ РАН Е. И. Гусаченко, М. Б. Кислову за помощь в выполнении химического и дисперсного анализа и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исследование** ракетных двигателей на твердом топливе: сб. статей / под. ред. М. Саммерфилда. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. **Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels** / К. К. Kuo, R. Pein (Eds). — Boca Raton: CRC Press, 1993.
3. **Фролов Ю. В., Обезьяев Н. В., Емельянов В. Н., Борисов А. А.** Горение частиц бора. — Черногловка, 1977. — (Препринт / АН СССР; ОИХФ).
4. **Пеньков С. Н., Сухов А. В.** Воспламенение и горение бора (единая модель) // Изв. ву-

- зов. Сер. Машиностроение. — 1980. — № 1. — С. 56–66.
5. **Буйновский С. Н., Гапоненко Л. А., Тулюпов Ю. И., Золотко А. Н.** Влияние условий смешения на процесс горения аэродисперсной системы // Физика аэродисперсных систем. — 1986. — Вып. 27, № 2. — С. 30–34.
 6. **Кинг М. К.** Воспламенение и горение частиц и газовзвесей частиц бора // Аэрокосмическая техника. — 1983. — Т. 1, № 8. — С. 45–61. (Spacecraft. — 1982. — V. 19, N 4. — P. 294–306).
 7. **Goroshin S. V., Ageyev N. D., Shoshin Yu. L., Shevchuk V. G.** The premixed laminar flames in the boron dust clouds // Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels. — Boca Raton: CRC Press, 1993. — P. 469–477.
 8. **Миз Р. А., Скифстед Д. Г.** Модели воспламенения и глобального горения облака частиц бора // Ракетная техника и космонавтика. — 1974. — Т. 12, № 1. — С. 86–94.
 9. **Ягодников Д. А., Гусаченко Е. И.** Влияние внешнего электрического поля на дисперсный состав конденсированных продуктов сгорания аэровзвеси частиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 4. — С. 80–86.
 10. **Русин А. Д., Татевский В. М.** Природа зеленого свечения и состав продуктов сгорания бора при температуре 3300 К // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 7 (139), № 3. — С. 630–633.
 11. **Кадышев А. Е.** Измерение температуры пламени. — М.: Металлургиздат, 1961.
 12. **Ягодников Д. А.** Статистическая модель распространения фронта пламени в бороздушной смеси // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 6. — С. 29–46.
 13. **Шарло Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / под ред. Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия, 1969.

*Поступила в редакцию 19/1 2009 г.,
в окончательном варианте — 20/1 2010 г.*
