

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНГЛОМЕРАТОВ ЧАСТИЦ БОРА

В. Г. Шевчук, А. Н. Золотко, Д. И. Полищук

(Одесса)

При сжигании металлизированных топлив в камеру сгорания наряду с одиночными частицами поступают конгломераты частиц — образования с весьма развитой реакционной поверхностью. Процессы воспламенения таких образований в значительной мере отличаются от воспламенения одиночных частиц, поскольку химическая реакция идет не только на внешней поверхности конгломерата, но и в его порах.

В этом случае при изучении условий воспламенения конгломератов частиц необходимо вводить в рассмотрение такие параметры, как размер частиц, составляющих конгломерат, и его пористость. Кроме того, критические условия воспламенения конгломератов частиц большинства металлов, так же как и одиночных частиц, существенно зависят от состояния и свойств окисной пленки, образующейся на поверхности металлов в процессе их окисления.

Воспламенение конгломератов частиц, окисная пленка которых практически не обладает диффузионным сопротивлением (частицы магния), рассмотрено в работах [1, 2]. В настоящей статье приведен анализ особенностей воспламенения конгломератов частиц металла, покрывающихся в процессе реагирования труднопроницаемой окисной пленкой.

Рассмотрим сферический конгломерат радиуса  $R_0$ , состоящий из частиц металла радиусом  $r_0$ . Для решения задачи о воспламенении конгломерата необходимо сопоставить скорость теплоотвода со скоростью тепловыделения, определяемой реакцией окисления частиц металла и полем концентрации окислителя в объеме конгломерата. Введем следующие упрощающие предположения.

1. Поскольку теплопроводность металла значительно больше теплопроводности газа, будем считать, что перепад температур по радиусу конгломерата отсутствует.

2. Теплотери на излучение и испарение окиси металла в предвоспламенительный период пренебрежимо малы.

3. Изменением радиуса частиц, образующих конгломерат за предвоспламенительный период, будем пренебрегать.

4. Толщина образующейся окисной пленки много меньше радиуса частиц металла.

5. Предполагается, что влияние пористости конгломерата на перенос окислителя учитывается введением эффективного коэффициента диффузии [3]  $D_{эф} = \Omega D$ , где  $D$  — коэффициент газовой диффузии окислителя,  $\Omega$  — пористость конгломерата,  $\Omega = 1 - \rho_k / \rho_m$ ; здесь  $\rho_k$ ,  $\rho_m$  — плотность конгломерата и металла соответственно.

Удельную реакционную поверхность конгломерата будем рассчитывать по формуле

$$S_{уд} = \frac{3}{r_0} \frac{\rho_k}{\rho_m}$$

С учетом этих замечаний запишем систему уравнений, описывающих процесс воспламенения конгломерата. Температура среды, при которой происходит воспламенение конгломерата, может быть найдена из совместного решения системы уравнений теплового и массового баланса,

закона окисления металлической частицы и уравнения диффузии окислителя к внешней поверхности конгломерата

$$c_k \rho_k V_k \frac{\partial T}{\partial t} = Q_0 S_{yd} \int_0^{R_0} \frac{\partial h(R, t)}{\partial t} 4\pi R^2 dR - \alpha S_k (T - T_0), \quad (1)$$

$$D_{эф} \left[ \frac{\partial^2 C(R, t)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C(R, t)}{\partial R} \right] - \beta_{ст} \rho S_{yd} \frac{\partial h(R, t)}{\partial t} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial h(R, t)}{\partial t} = \frac{k C^m(R, t)}{h^n} \exp(-E/R_r T), \quad (3)$$

$$\beta_{ст} S_{yd} \int_0^{R_0} \frac{\partial h(R, t)}{\partial t} 4\pi R^2 dR = S_k \frac{Nu D}{2R_0} [C_\infty - C_0(t)]. \quad (4)$$

Заметим, что первый член в правой части уравнения (1) учитывает тепловыделение за счет реакции в объеме конгломерата; второй — теплообмен с окружающей средой. Второй член в уравнении (2) описывает расход окислителя в единице объема конгломерата в процессе реакции окисления. Концентрация окислителя у поверхности конгломерата  $C_0(t)$  связана с концентрацией на бесконечности  $C_\infty$  условием (4). Смысл остальных членов уравнений очевиден и не нуждается в пояснении.

Начальные условия:

$$T(t=0) = T_n, \quad C(R, t=0) = C_\infty, \quad h(R, t=0) = h_n. \quad (5)$$

Граничные условия:

$$C(R_0, t) = C_0(t), \quad \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=0} = 0. \quad (6)$$

В уравнениях (1)–(6)  $c_k$ ,  $V_k$ ,  $S_k$  — теплоемкость, объем и внешняя поверхность конгломерата соответственно;  $\rho$  — плотность окиси;  $Q$  — тепловой эффект реакции на 1 г образующейся окиси;  $\beta$  — массовый стехиометрический коэффициент;  $h$  — толщина окисной пленки;  $m$  — порядок реакции в законе окисления;  $n$  — показатель, определяющий зависимость скорости окисления от свойств окисной пленки;  $k$  — предэкспоненциальный множитель;  $C$  и  $C_\infty$  — концентрация окислителя в объеме конгломерата и на бесконечности;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи.

Таким образом, для строгого рассмотрения задачи необходимо решить систему интегродифференциальных уравнений, что даже при использовании ЭВМ связано со значительными трудностями. Однако система исходных уравнений существенно упрощается, если считать реакционную поверхность равнодоступной для окислителя (концентрация окислителя в порах и на поверхности равна концентрации в среде  $C_\infty$ ). Такое допущение правомерно, если диффузионное сопротивление пленки окиси значительно больше диффузионного сопротивления пор и окружающей газовой среды. Таким образом, предположение о равнодоступности реакционной поверхности будет оправдано, если выполняется следующее условие:

$$\tau_2 / \tau_1 \approx \frac{hr_0 \rho_{II} D \Omega}{3D_{II} \rho_k R_0^2} \gg 1. \quad (7)$$

Здесь  $\tau_1 \approx \frac{R_0^2}{D \Omega}$  — характерное время проникновения окислителя на глубину радиуса конгломерата,  $\tau_2 \approx \frac{hr_0 \rho_{II}}{3\rho_k D_{II}}$  — характерное время проникновения окислителя через пленку окиси толщиной  $h$ , где  $D_{II}$  — коэффициент диффузии окислителя в окиси.

В этом случае уравнения (1)–(6) запишутся в виде:

$$\begin{aligned} c_k \rho_k V_k \frac{dT}{dt} &= Q \rho S_{y_k} V_k \frac{dh}{dt} - \alpha S_k (T - T_0), \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{k C^m}{h^n} \exp(-E/R_T T), \\ t=0: T &= T_n, \quad h = h_n. \end{aligned} \quad (8)$$

Система уравнений (8) путем замены переменных приводится к безразмерному виду:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{z^n} \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - \frac{\theta}{z}; \quad \frac{dz}{d\tau} = \frac{1}{z^n} \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)$$

при  $\tau=0$ :  $z = \frac{1}{\gamma}$ ,  $\theta = -\theta_n$ . Здесь

$$\begin{aligned} z &= \frac{h}{r_0} \frac{3QE\rho}{c_k R_T T_0^2 \rho_M}, \quad \tau = \left(\frac{3QE\rho}{c_k R_T T_0^2 \rho_M}\right)^{n+1} t \cdot \frac{k C^m}{r_0^{n+1}} \exp(-E/R_T T_0), \\ \kappa &= \left(\frac{3QE\rho}{c_k R_T T_0^2 \rho_M}\right)^{n+1} \frac{2\rho_k c_k R_0^2}{Nu 3\lambda r_0^{n+1}} k C^m \exp(-E/R_T T_0), \\ \beta &= \frac{R_T T_n}{E}, \quad \gamma = \frac{r_0 c_k R_T T_0^2 \rho_M}{3h_n E Q \rho}, \quad \theta = \frac{E}{R_T T_0} (T - T_0). \end{aligned}$$

Полученная система формально сходна с системой уравнений, описывающей критические условия воспламенения одиночных частиц металла [4]. Поэтому для нахождения значения критического параметра воспламенения конгломерата металлических частиц можно воспользоваться численным решением системы уравнений, приведенной в работе [4] для различных законов окисления металлов. Полученные значения критического параметра воспламенения при  $\theta \gg 1$  и  $\gamma \gg 1$  равны 2,33 и 18 для  $n=1$  и  $n=2$  соответственно.

Применим изложенную модель к расчету воспламенения конгломерата, образованного частицами бора.

Как известно, частицы бора в процессе окисления покрываются сплошной пленкой окиси, препятствующей свободному доступу окислителя к поверхности металла. Согласно данным [5], процесс окисления бора в широком диапазоне температур подчиняется квадратичному закону ( $n=1$ ) и представляется в виде [6]

$$\frac{dh}{dt} = \frac{3,18 \cdot 10^{-6} T^2 C}{h} e^{-\frac{22600}{T}}. \quad (9)$$

Тогда критический параметр воспламенения для данной задачи можно записать

$$\kappa_{кр} = \left(\frac{3QE\rho}{\rho_M R_T T_{0,кр}^2}\right)^2 \frac{2\rho_k}{3c_k \lambda Nu} \left(\frac{R_0}{r_0}\right)^2 k C \exp(-E/R_T T_{0,кр}) = 2,33,$$

Сравнение этого выражения с параметром для одиночных частиц (при  $n=1$ ) [4]

$$\kappa_{кр} = \left(\frac{3QE}{c_M R_T T_{0,кр}^2}\right)^2 \frac{c_M \rho_M}{3\lambda} k C \exp(-E/R_T T_{0,кр})$$

позволяет отметить следующие отличия в протекании процессов воспламенения одиночных частиц и конгломератов бора: условия срыва

теплового равновесия для конгломератов бора существенно зависят от их пористости, размера металлических частиц, составляющих конгломерат, и от внешнего размера конгломерата.

Ограничим условия, при которых может реализоваться модель равнодоступной поверхности. Для этого оценим максимальную температуру конгломерата<sup>1</sup>, при которой еще выполняется условие равнодоступности. Такие температурные пределы при различных параметрах конгломератов можно получить из условия (7), полагая  $\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx 1$  (см. таблицу).

$R_0, \text{ см}$	$\rho_k, \text{ г/см}^3$			
	1,2	0,3	1,2	0,3
	$r_0 = 0,1 \text{ мкм}$		$r_0 = 1,0 \text{ мкм}$	
0,25	900*	980	1100	1220
0,05	1030	1135	1300	1470

\* В градусах Кельвина.

Значения температур, представленные в таблице, получены для крайних значений параметров конгломератов, с которыми проводились эксперименты. Максимальные значения температур определялись с использованием для расчета коэффициента  $D_{пл}$  выражения (9). Минимальная толщина окисной пленки выбиралась согласно [5] равной  $1 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-6}$  см для частиц фракций порошка кристаллического бора со среднemasсовыми радиусами 0,1 и 1 мк соответственно.

Для конгломератов с указанными параметрами экспериментально были определены температуры воспламенения в средах с различным содержанием окислителя (точки на рисунках). Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Сферический конгломерат на вольфрамовой проволоке диаметром 50 мкм вводился в нагретый газовый поток, движущийся по реакционной трубке от электроннонагревательной печи. Момент воспламенения фиксировался фотоэлектронной схемой. Температура среды определялась платино-платинородиевой термопарой. Абсолютная погрешность в измерении температуры среды не превышала  $\pm 5^\circ$ . Размеры и форма конгломератов контролировались с помощью микроскопа. Конгломераты изготавливались из порошков бора чистотой 99,5% (содержание фракции указанных выше размеров не менее 80%). Опыты проводились при постоянных значениях числа Рейнольдса, равном 8.

Перейдем к результатам расчета и сравнению их с данными экспериментов.

Расчетные зависимости температуры воспламенения конгломератов частиц бора в воздухе от размера и радиуса частиц фракции представлены на рис. 1. Расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментом как по характеру, так и по абсолютным величинам. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Скорость теплоотвода с единицы поверхности у крупной частицы меньше, чем у частицы малого размера. Этим объясняется наблюдаемая зависимость температуры воспламенения конгломерата от его размера. Падение температуры воспламенения с уменьшением размера фракции связано с ростом удельной реакционной поверхности.

На рис. 2, а дано сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей температур воспламенения конгломератов в воздухе от их плотности. Как видим, результаты расчета согласуются с экспериментальными данными только в определенном диапазоне плотностей конгломератов  $\rho_k = 0,4 + 1,2 \text{ г/см}^3$ , соответствующих минимуму экспериментальной зависимости. Это связано, по-видимому, с тем, что измене-

<sup>1</sup>  $T_{max}$  в момент срыва превышает  $T_\infty$  на величину  $R_r T_0^2 / E$  (порядка  $40-60^\circ$ ).

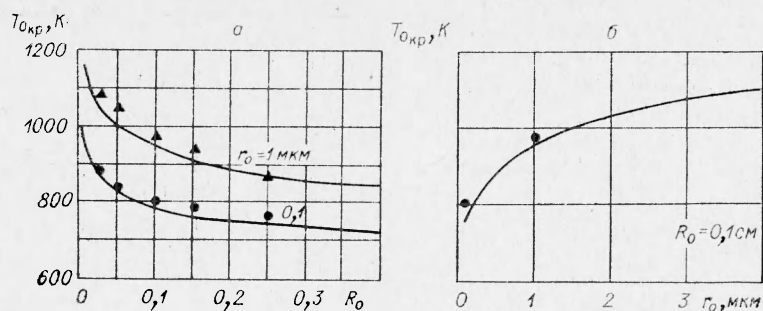


Рис. 1. Зависимость температуры воспламенения от размера конгломерата (а) и от радиуса частиц фракции (б);  $p_{O_2} = 0,21$  атм,  $\rho_k = 1$  г/см<sup>3</sup>.

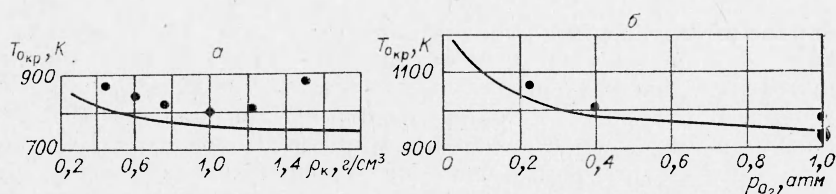


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения от плотности конгломерата (а) и от парциального давления кислорода (б).  
 а)  $p_{O_2} = 0,21$  атм,  $R_0 = 0,1$  см,  $r_0 = 0,1$  мкм; б)  $R_0 = 0,05$  см,  $r_0 = 1$  мкм,  $\rho_k = 0,76$  г/см<sup>3</sup>.

ние диаметра пор при варьировании плотности приводит к изменению свободного объема конгломерата. Уменьшение диаметра пор ( $\Omega \rightarrow 0$ ) затрудняет диффузию окислителя внутрь конгломерата. Вследствие этого процесс реагирования идет не во всем объеме конгломерата, а протекает в пределах активной глубины проникновения реакции  $\epsilon < R_0$ . Тогда режим окисления может переходить во внутренний диффузионный, и критерий равнодоступности (7) выполняться не будет.

Таким образом, по мере увеличения плотности конгломерата пористость перестает оказывать влияние на процесс и температура воспламенения стремится к температуре воспламенения одиночной частицы радиуса  $R_0$ .

С другой стороны, при  $\Omega \rightarrow 1$  температура воспламенения конгломерата ограничена температурой воспламенения одиночной частицы радиуса  $r_0$ .

Зависимость температуры воспламенения конгломерата частиц бора от парциального давления кислорода показана на рис. 2, б. Соответствие между расчетными данными и экспериментально полученными критическими температурами среды хорошее.

Таким образом, предложенная расчетная схема в той области, где она применима в предположении равнодоступности, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные о влиянии размера фракции, внешнего размера, пористости конгломерата и парциального давления окислителя на величину температуры воспламенения конгломерата частиц бора.

Отметим еще одно обстоятельство, связанное уже не с собственно процессом воспламенения, а относящееся к последующему процессу горения конгломерата. В зависимости от парциального давления окислителя (наблюдаемый) срыв теплового равновесия приводит к качественно различным процессам. При парциальных давлениях кислорода в среде ниже 0,4 атм (см. рис. 2, б) конгломерат, введенный в поток, вспыхивает, но затем переходит на режим потухания. При парциальном

