

до 65%, причем тем выше, чем крупнее навеска. С более крупными образцами испытания еще не проводились. В продуктах реакции нитрида бария не обнаруживается. Нитрид титана получается в виде твердой губки бронзового цвета.

Есть основания надеяться, что при достаточной теплоизоляции в герметичном объеме для навесок порядка сотен граммов удастся добиться эффективного азотного горения титана. Тепловые измерения для горения смеси азиды бария с титаном показали, что тепловыделение реакции соответствует теоретическому ($80 \text{ ккал}/(\text{г} \cdot \text{ат}) \text{ Ti}$) с точностью до 20%.

Интересно отметить, что, несмотря на большой тепловой эффект азотного обмена магния и титана с азидом бария (превышающий в несколько раз тепловыделение пиролиза чистого BaN_6), горение всегда происходит спокойно; ни в одном случае не наблюдалось взрывного процесса, тогда как разложение чистого азиды бария даже в инертной атмосфере происходит очень бурно. Объяснение этому следует, по-видимому, искать в том, что зерна металла разделяют зерна азиды и тем предотвращается возможность образования крупных очагов цепной реакции автоазотного горения бария.

Тот факт, что прессование смеси в компактную массу не меняет заметно полноты азотного обмена, а ограничение объема реакционного сосуда существенно повышает содержание нитрида металла-восстановителя в продуктах, позволяет сделать вывод о газовом характере обмена; можно говорить о двух фазах обмена: 1) разложение азиды с выделением азота, 2) поглощение выделенного азота металлом.

*Поступила в редакцию
29/VII 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Гюнтер, К. К. Андреев и А. Р. Рингбом. В сб. статей по теории ВВ. Оборонгиз, 1940.
2. P. Gray and T. C. Waddington. Proc. Roy. Soc., London, 1956, A235, 106.
3. Термические константы неорганических веществ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
4. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
5. Г. В. Самсонов. Неметаллические нитриды. М., «Металлургия», 1969.
6. Справочник по растворимости. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.
7. K. Torgler, H. T. Spath, K. Maueг. Monatsch. Chem., 1967, 98, 2378.
8. Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов. М., «Мир», 1974.

УДК 01.04.17

МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ МЕЛКИХ КАПЕЛЬ МЕТАЛЛА

В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский

(Москва)

При исследовании процесса горения капель металла необходимо определить время сгорания капли, а также число и размер образующихся частиц конденсированной окиси. В литературе рассматриваются две основные модели горения капель металла. В первой [1] предполагается, что капля металла находится внутри пузыря из жидкой окиси, через стенки которого диффундируют пары металла. Пары металла здесь окисляются на поверхности пленки окиси и процессом, лимитирующим скорость горения, является диффузия через жидкую пленку. Вторая мо-

дель [2], по существу, — диффузионная парофазная модель горения капле углеводородного топлива с некоторыми обобщениями и осложнениями, которые обусловлены тем, что продукты горения металлов в отличие от углеводородов состоят из конденсированных частиц. Основное предположение теории горения жидких капель (о диффузионном характере процесса горения) сохраняет при этом свою фундаментальную роль; как при горении капель углеводородов, так и при горении частиц металлов считается, что химическая реакция горения сосредоточена в узкой зоне в газе над поверхностью капли и скорость этой реакции лимитируется диффузией в зону реакции окислителя и паров топлива.

Несмотря на наличие в литературе большого количества экспериментальных данных [3], картина процесса горения частиц металла далека от полной ясности. Так, на основе первой модели горения можно найти объяснение таким явлениям, как дробление горящих частиц металла, образование в продуктах сгорания полых сфер, наличие на фотографиях четких неразмытых треков горящих частиц. Однако время сгорания, вычисленное в этой модели, плохо согласуется с экспериментом. Вторая модель позволяет вычислять время сгорания частиц металла, но не затрагивает вопроса о механизме формирования конденсированных частиц окиси.

В предлагаемой работе рассматривается иная модель горения, в которой образование конденсированной окиси происходит как в газе вокруг капли на поверхности возникающих ядер конденсации, так и на поверхности горячей капли металла за счет проникновения к ней окислителя. Механизм формирования частиц конденсированной окиси в газе исследовался в работе [4]. Было показано, что рассматриваемая модель приложима к горению достаточно мелких капель металла, для которых узкая зона реакции диффузионного пламени в газе существовать не может, потому что скорость диффузии становится больше скорости гетерогенной реакции окисления в газовой фазе ($\delta^2 = k_1 \rho r_0^2 s_0 / D \ll 1$, где r_0 — радиус капли, D — коэффициент диффузии, ρ — плотность, k_1 — константа скорости гетерогенной реакции на поверхности зародышей, s_0 — характерная величина поверхности частиц конденсата на единицу объема. При этом окислитель получает возможность диффундировать вплоть до самой поверхности горячей капли металла, на которой протекает гетерогенная реакция окисления. Выделяющееся тепло достаточно, чтобы обеспечить газификацию металла. При условии $\delta \ll 1$ реакция конденсации в газе происходит на больших расстояниях от поверхности капли $\xi \sim 1/\delta$ и с точностью до величины порядка δ не влияет на процесс горения капли металла.

Чтобы подчеркнуть отличие между диффузионной парофазной моделью горения капли металла и моделью, используемой в данной работе, на рис. 1 изображены распределения концентраций паров продуктов испарения капли $a_i/a_i^0(1)$ окислителя $a_{ox}/a_{ox}^0(2)$ и температуры $T/T_s(3)$ в случае диффузионного парофазного режима горения (а) и при горении по предлагаемому механизму (б). В случае рис. 1, а продукты испарения капли металла и окислитель диффундируют в зону химической реакции H , в которой их концентрации близки к нулю; окислитель не достигает поверхности капли и гетерогенная реакция окисления отсутствует. Размер зоны химической реакции всего в два-три раза пре-

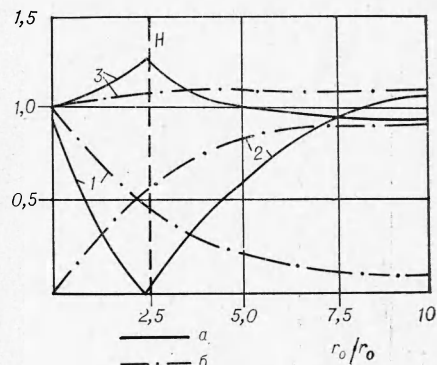


Рис. 1

вышает диаметр частицы металла. В случае рис. 1, б узкой зоны химической реакции нет, окислитель диффундирует непосредственно к поверхности капли, а на поверхности капли металла протекает экзотермическая гетерогенная реакция.

Пусть имеется капля металла радиусом r_0 в окисляющей среде с относительной объемной концентрацией $a_{O_2}^0$, температурой T_0 и давлением p_0 . Будем предполагать, что горение капли сферически симметрично и $\delta \ll 1$. Тогда, пренебрегая величинами порядка δ , можно записать следующие выражения для потоков тепла и различных газообразных веществ у поверхности капли:

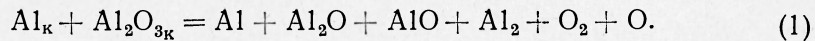
$$I_h = 4\pi r_0 \rho D (T_0 e^{-\beta_0} - T_s) \beta_0 / (1 - e^{-\beta_0}) \quad \text{— поток тепла,}$$

$$I_{O_x} = 4\pi r_0 \rho D a_{O_x}^0 \beta_0 e^{-\beta_0} / (1 - e^{-\beta_0}) \quad \text{— поток окислителя,}$$

$$I_f = 4\pi r_0 \rho D a_f^0 \beta_0 / (1 - e^{-\beta_0}) \quad \text{— поток продуктов испарения капли металла.}$$

Здесь $\beta_0 = u_0 r_0 / D$ — безразмерная скорость стефановского потока у поверхности капли. Поток продуктов разложения окислителя (например, водорода в случае горения в парах воды или окиси углерода при горении в углекислом газе) связан с потоком окислителя соотношением $I_p = -n_p I_{O_x}$, где n_p — число молекул продукта разложения окислителя в молекуле окислителя.

Рассмотрим равновесный состав продуктов испарения капель различных металлов. Как показывают эксперименты, на поверхности капель в процессе горения, вообще говоря, присутствует конденсированная окись. Поэтому необходимо учитывать равновесие газообразных продуктов испарения капли с совокупностью конденсированных металла и окисла. Например, в случае горения капли алюминия можно записать уравнение равновесия



Здесь слева написаны конденсированные алюминий и окись алюминия, а справа — возможные газообразные вещества, способные образовываться при их испарении. Пользуясь константами равновесия элементарных реакций [5] и считая, что пары алюминия находятся в равновесии с конденсированным металлом, можно вычислить парциальные давления всех газообразных веществ, указанных в правой части уравнения (1). Расчет показывает, что основные продукты испарения капли — это полуокись алюминия и пары алюминия, а парциальные давления остальных веществ малы. Парциальное давление Al_2O оказывается существенно больше парциального давления паров алюминия. Отсюда следует, что наиболее интенсивное испарение капли алюминия идет в местах контакта конденсированных металла и окиси.

Аналогично можно показать, что при горении бора продуктами его испарения являются в основном пары димера окиси бора B_2O_2 и пары окиси бора B_2O_3 . Наличие в парах B_2O_3 связано с тем, что температура ее кипения (2378 К) ниже температуры кипения самого металла (2823 К). Продуктами испарения капель магния и бериллия являются пары самих металлов.

Зависимость парциальных давлений продуктов испарения капли алюминия от температуры представлена на рис. 2. Можно видеть, что температура кипения смеси металла и окиси (кривая 1) существенно ниже температуры кипения чистого металла (кривая 2). Интересно сравнить рассчитан-

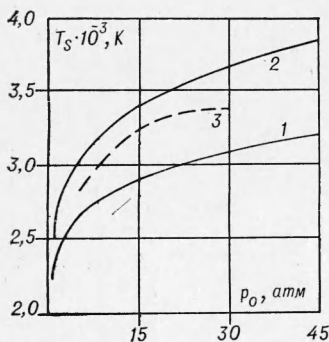


Рис. 2

ные данные с экспериментально измеренной зависимостью температуры горения каплей алюминия от давления [6] (рис. 2, 3). Сравнение показывает, что температура горения частиц алюминия ниже температуры кипения металла и, с учетом того, что температура продуктов сгорания несколько выше температуры поверхности, лучше согласуется с температурой кипения совокупности металла и окисла.

Рассмотрим уравнение теплового баланса на поверхности горячей капли металла:

$$I_c H_c + I_{m_c} H_{m_c} = I_h + I_f H_f + I_{o_x} H_{o_x} + I_p H_p. \quad (2)$$

Здесь I_c и I_{m_c} — соответственно потоки конденсированных окиси и металла, H с соответствующим индексом — полное теплосодержание веществ на один моль.

При написании уравнения (2) не был учтен член, связанный с излучением. Это связано со следующими причинами. Как было показано в [4], капля металла в процессе горения окружена облаком мелких частиц окиси, которые имеют примерно ту же температуру, что и поверхность капли. В этом случае облако конденсированных частиц экранирует поверхность капли и теплообмен с окружающей средой излучением становится не существенным.

Для определения потоков конденсированных металла и окиси рассмотрим уравнения сохранения атомов металла и кислорода на поверхность капли. Пусть в молекуле окиси содержится n_{m_c} атомов металла n_{o_c} атомов кислорода; в молекуле продуктов испарения капли n_{m_f} атомов металла и n_{o_f} атомов кислорода; в молекуле окислителя n_o активных атомов кислорода и n_p атомов продуктов разложения окислителя (в молекуле CO_2 , например, содержится один активный атом кислорода, поскольку продуктом его разложения является CO).

Уравнение сохранения атомов металла

$$I_{m_c} + n_{m_c} I_c = n_{m_f} I_f. \quad (3)$$

Уравнение сохранения атомов кислорода

$$n_{o_c} I_c = n_o I_{o_x} + n_{o_f} I_f. \quad (4)$$

Из уравнений (3), (4) могут быть получены выражения для потоков конденсированных металла и окиси. Подставляя выражения для потоков тепла и различных газообразных и конденсированных веществ в уравнение теплового баланса (2), найдем:

$$e^{-\beta_0} = \frac{c_p T_s + a_f^0 Q_f}{c_p T_0 + a_{o_x}^0 Q_{o_x}}, \quad (5)$$

где $Q_f = H_f - [n_{m_f} - (n_{m_c} n_{o_f} / n_{o_c})] H_{m_c} - (n_{o_f} H_c / n_{o_c})$ — теплота испарения горячей капли металла; $Q_{o_x} = H_{o_x} + (n_o n_{m_c} H_{m_c} / n_{o_c} - (n_o H_c / n_{o_c}) - n_p H_p$ — тепловой эффект реакции окислителя с конденсированным металлом. С другой стороны, из условия равенства единицы суммы относительных объемных концентраций всех газообразных веществ у поверхности капли получим

$$e^{-\beta_0} = \frac{1 - a_f^0}{1 - (1 - n_p) a_{o_x}^0}. \quad (6)$$

Исключая из двух последних равенств скорость стефановского потока β_0 , получим уравнение для определения концентрации продуктов испарения капли у ее поверхности:

$$a_f^0 = \frac{c_p(T_0 - T_*) + a_{O_x}^0 [Q_{O_x} + (1 - n_p)c_p T_*]}{c_p T_0 + Q_f + a_{O_x}^0 [Q_{O_x} - (1 - n_p) Q_f]} \quad (7)$$

В правой части уравнения (7) должна стоять температура поверхности капли T_s , так что уравнение представляет собой трансцендентное соотношение для ее определения. Однако зависимость левой части этого равенства от температуры T_s есть сильная зависимость аррениусовского типа $a_f^0 = (a/p_0) \exp(-L/T_s)$, где в случае горения алюминия $a = 3,5 \times 10^6$ атм и $L = 3,6 \cdot 10^4$ К), поэтому концентрация a_f^0 будет сильно изменяться при малых отклонениях T_s от температуры кипения T_* , при которой $a_f^0 = 1$. Поэтому с точностью до малых величин порядка T_*/L можно положить $T_s = T_*$. Кроме этого, предполагается, что теплоемкость газа у поверхности капли не зависит от состава газа.

Определим полное время сгорания капли металла диаметром $\varphi = 2R$. Выражение для потока конденсированного металла с поверхности капли может быть записано в виде

$$I_{m_c} = -4\pi r_0^2 \rho_m \frac{dr_0}{dt} \quad (8)$$

С другой стороны, выражение для потока конденсированного металла может быть получено из уравнений (3), (4). Приравнявая эти выражения, получим

$$\alpha = -2r_0 \frac{dr_0}{dt} = 2 \frac{\rho}{\rho_m} D \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \left[\left(n_{m_f} - \frac{n_{m_c} n_{O_f}}{n_{O_c}} \right) a_f^0 + \frac{n_{O_f} n_{m_c}}{n_{O_c}} a_{O_x}^0 e^{-\beta_0} \right], \quad (9)$$

где α — коэффициент пропорциональности в законе Срезневского ($r_0^2 = R^2 - \alpha t$). После интегрирования уравнения (9) определяется полное время сгорания капли металла $\tau = R^2/\alpha = \varphi^2/4\alpha$.

На рис. 3 представлена графически зависимость времени сгорания капли алюминия τ/φ^2 от объемной относительной концентрации окислителя при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 2500$ К для трех случаев горения в кислороде (1), в водяном паре (2) и углекислом газе (3). Экспериментальные точки взяты из работ [7] (темные точки) и [8] (светлые точки). При расчете учитывалось, что поток продуктов испарения капли складывается из потоков паров Al и Al₂O, так что $I_f = I_{Al} + I_{Al_2O}$ и $a_f^0 = a_{Al}^0 + a_{Al_2O}^0$. При этом оказывается удобным ввести параметр $\gamma = a_{Al}^0/a_{Al_2O}^0$, который в рассматриваемом диапазоне очень слабо зависит от температуры. Тогда для параметра Q_f , входящего в уравнение (7), получается выражение:

$$Q_f = (Q_{Al_2O} + \gamma Q_{Al}) / (1 + \gamma),$$

где Q_{Al} — скрытая теплота испарения алюминия и Q_{Al_2O} — тепловой эффект реакции $2Al + \frac{1}{3} O_2 = \frac{2}{3} Al_2O_3$. Возможность существования такой реакции была показана в ряде работ (см. [5]).

Поскольку время сгорания капли металла обратно пропорционально коэффициенту диффузии, то правильное его определение имеет существенное значение при расчете. В данном случае величина коэффициента диффузии оценивалась для потенциала Ленарда-Джонса [9]. При этом в случае горения в кислороде коэффициент диффузии принимался рав-

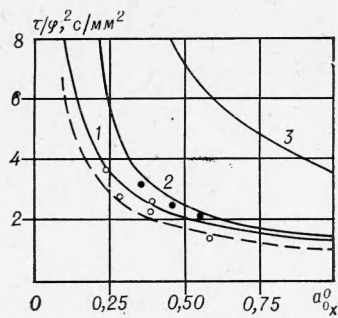


Рис. 3

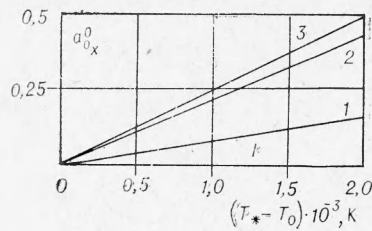


Рис. 4

ным коэффициенту диффузии кислорода в азоте ($\rho D = 3,9 \times 10^{-5}$ моль/(см·с)), а в случае горения в парах воды — коэффициенту диффузии в смеси, состоящей наполовину из водорода и азота ($\rho D = 8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(см·с)).

При сравнении экспериментальных и расчетных данных можно видеть, что расчетная кривая удовлетворительно совпадает с результатами работы [7]. Экспериментальные данные работы [8] были получены при исследовании горения каплей алюминия в составе твердого топлива. Окисляющими компонентами в этом случае в основном были пары воды и углекислый газ. Лучшее совпадение этих экспериментальных данных с кривой, рассчитанной для случая горения в парах воды, по-видимому, может говорить о том, что непосредственным окисляющим компонентом в эксперименте были пары воды, а углекислый газ участвовал в процессе горения через реакцию водяного пара: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Расчет показывает также, что время горения капли алюминия лишь незначительно уменьшается с ростом давления и температуры окружающей среды в соответствии с результатами работы [8].

Скорость стефановского потока β_0 определяется при подстановке выражения для концентрации продуктов испарения капли a_j^0 в уравнение (6)

$$e^{-\beta_0} = \frac{Q_f + c_p T_*}{c_p T_0 + Q_f + a_{0x}^0 [Q_{0x} - (1 - n_p) Q_f]} \quad (10)$$

В работе [4] было оговорено, что все приведенные результаты справедливы только в том случае, если стефановский поток направлен от поверхности горячей капли металла ($e^{-\beta_0} < 1$). Таким образом, из уравнения (10) получим условие применимости найденных выше зависимостей.

$$a_{0x}^0 > \frac{c_p (T_* - T_0)}{Q_{0x} - (1 - n_p) Q_f} \quad (11)$$

Количественно условие (11) проиллюстрировано на рис. 4 для случаев горения в кислороде (1), водяном паре (2) и углекислом газе (3). Видно, что приведенные выше зависимости становятся несправедливыми при очень больших давлениях (больших T_*) и малых концентрациях окислителя и температуры окружающей среды. Можно, по-видимому, предположить, что горение в области $e^{\beta_0} > 1$ вообще невозможно вследствие того, что вся образующаяся при горении окись накапливается на поверхности капли, заплывает ее и препятствует горению.

В зависимости от параметров окружающей среды окись на поверхности капли может как накапливаться, так и испаряться. Условие, разделяющее эти два режима горения, можно получить из уравнений (3), (4).

Проводя соответствующие вычисления, получим соотношение между параметрами окружающей среды, при выполнении которого происходит накопление окиси на поверхности капли металла

$$a_{ox}^0 > \frac{c_p (T_0 - T_*)}{n_o Q_f / n_{of} + c_p T_* (n_o / n_{of} + n_p - 1) - Q_{ox}}$$

На рис. 5 в пространстве параметров a_{ox}^0 , T_0 изображены области, в которых происходит накопление ($I_c < 0$) и испарение ($I_c > 0$) окиси с поверхности капли при горении в кислороде (1), водяном паре (2) и углекислом газе (3) под давлением 1 атм. При этом в областях слева от кривых происходит накопление окиси, а справа — испарение. При повышении давления точка А, в которой температура среды равна температуре кипения металла, смещается вправо и прямые поворачиваются по часовой стрелке.

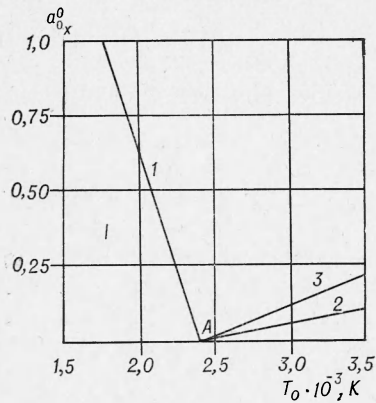


Рис. 5

Анализируя кривые рис. 5, можно, например, найти объяснение отсутствию полых сфер в продуктах сгорания капли алюминия в кислороде. Кажется, что образование полых сфер связано с накоплением окиси на поверхности горячей капли металла. При этом, когда окиси на поверхности накопится достаточно много, а размер металлической капли будет достаточно мал, возможно заплавление всей поверхности капли металлом пленкой окиси и вследствие прекращения доступа кислорода потухание капли. Если после этого получившаяся частица попадает в среду с температурой большей, чем температура кипения совокупности металла и окиси, то возможно раздувание оболочки окиси парами (парами Al_2O_3 , в случае горения капли алюминия). Из рис. 5 можно видеть, что одновременное выполнение условий $I_c < 0$ (накопление окиси на поверхности капли) и $T_0 > T_*$ невозможно в случае горения в кислороде и может иметь место при горении в парах воды и углекислом газе.

Количество окиси, образующееся на поверхности капли металла при ее сгорании, можно определить интегрированием выражения для I_c по всему времени горения

$$m_c = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{2D}{\alpha} \rho \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \left[\frac{n_o}{n_{oc}} a_{ox}^0 e^{-\beta_0} - \frac{n_{of}}{n_{of}} a_f^0 \right]$$

Полная масса окиси, образующаяся при сгорании капли металла, будет $4\pi R^3 \rho_m / 3n_{m_c}$. Отсюда можно получить уравнение для определения доли окиси, образовавшейся в газовой фазе, от всей массы окиси

$$\sigma = \frac{\rho}{\rho_m} \frac{2D}{\alpha} n_{m_f} \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} a_f^0$$

Графически зависимость σ от концентрации паров воды при $T_0=2500$ К представлена на рис. 6 (кривые 1, 2 — давление 1 и 44 атм соответственно). Разный характер кривых связан с тем, что с уменьшением концентраций водяного пара при заданной температуре T_0 , в первом случае имеет место область $I_c > 0$, где $\sigma=1$, а во втором случае — область $e^{-\beta_0} > i$, где $\sigma=0$.

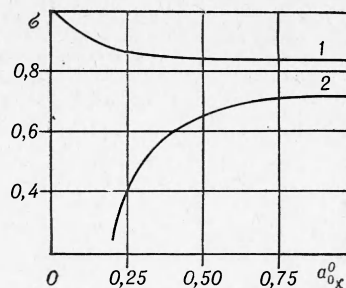


Рис. 6

Полученная выше квадратичная зависимость времени сгорания капли металла от ее размера, по-видимому, является следствием сделанного предположения о сферически симметричном горении капли. В действительности экспериментальные наблюдения показывают, что поверхность горячей капли металла, например алюминия, лишь частично покрыта окисью, так что окись на поверхности капли присутствует в виде нашлепок, колпачков и т. д.

Умножим в уравнениях (2) — (4) поток продуктов испарения капли на некоторую, зависящую от времени и изменяющуюся от нуля до единицы функцию ω . Поскольку испарение капли алюминия идет, в основном, с поверхности, покрытой окисью, то функция ω для этого случая должна означать долю поверхности капли, покрытой окисью. Прodelывая аналогичные приведенным выше вычисления, можно убедиться, что уравнение для определения полного времени сгорания капли с учетом функции ω принимает вид

$$-r_0 \frac{dr_0}{dt} = \frac{\rho D}{\rho_m} \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \left[\left(n_{mf} - \frac{n_{mc} n_{0f}}{n_{0c}} a_f^0 \omega + \frac{n_{0f} n_{mc}}{n_{0c}} a_{0,x}^0 e^{-\beta} \right) \right].$$

Когда ω возрастает со временем (происходит накопление окиси на поверхности капли), зависимость времени сгорания капли от ее размера будет более слабой, чем квадратичная. Отметим, однако, что для определения функции ω требуется проводить дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Авторы благодарны В. Б. Либровичу за обсуждение работы и сделанные замечания.

Поступила в редакцию
5/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Bartlett, I. N. Ong a. o. Combustion and Flame, 7, 227.
2. Т. Бржустовский, И. Глассмен. В сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967.
3. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
4. В. М. Гремячкин, А. Г. Исратов, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1974, 4.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В. П. Глушко. Т. 1 и 2, М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. ФГВ, 1970, 6, 2.
7. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
8. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, А. И. Коротков. ФГВ, 1968, 4, 3.
9. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.