

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СПЛОШНОЙ ЧАСТИЦЫ БОРА

А. И. Григорьев, В. И. Сигимов, И. Д. Григорьева

(Комсомольск-на-Амуре)

При реакции бора с кислородсодержащим окислителем на поверхности раздела бор — окислитель образуется слой борного ангидрида, диффузия окислителя в котором и лимитирует весь процесс окисления. Борный ангидрид образуется в атмосферном состоянии. При повышении температуры до 600° К он начинает размягчаться и уже при 700° К превращается в жидкость. Дальнейшее повышение температуры приводит к испарению борного ангидрида. Летучесть борного ангидрида является причиной того, что еще при температурах, далеких от температуры кипения (2200° К), толщина окисной пленки на частице бора может стать незначительной, и окисление из режима диффузионного по окисной пленке перейдет в режим диффузионный по среде или в кинетический режим. Сравним между собой скорости всех этих трех стадий процесса окисления частицы бора. Диффузия окислителя к поверхности сферической частицы бора осуществляется со скоростью

$$\frac{\text{Nu} D_*}{2r} \left(\frac{T_0}{273} \right)^{1,8}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии окислителя в среде; r — радиус частицы бора; T_0 — температура среды. Подойдя к поверхности частицы, окислитель диффундирует в окисной пленке со скоростью

$$\frac{D_0}{h} \exp \left\{ - \frac{E_0}{RT} \right\}, \quad (2)$$

где D_0 и E_0 — предэкспонент и энергия активации в температурной зависимости коэффициента диффузии окислителя в окисной пленке; h — толщина окисной пленки; R — газовая постоянная; T — температура частицы бора. И последней стадией является кинетическая, осуществляющаяся со скоростью

$$k_1 \exp \left\{ - \frac{E_1}{RT} \right\}, \quad (3)$$

где k_1 и E_1 — предэкспонент и энергия активации в температурной зависимости константы скорости реакции.

Рассматривая окисление частицы бора в воздухе в квазиизотермическом режиме, сравним между собой по величине скорости процессов (1) — (3), взяв численные значения $D_0 = 4,1 \cdot 10^{-4}$ м²/с и $\frac{E_0}{R} = 11\,400^\circ$ по [1], а $k_1 = 1,92 \cdot 10^3$ м/с и $\frac{E_1}{R} = 15\,850^\circ$ по [2] с соответствующей экстраполяцией в случае необходимости на более широкий температурный интервал.

Из сравнения (1) — (3) видно, что для частиц, удовлетворяющих условию

$$r < \frac{\text{Nu} D_*}{2k_1} \left(\frac{T_0}{273} \right)^{1,8} \exp \left\{ \frac{E_1}{RT} \right\} \quad (4)$$

в случае, если толщина окисной пленки за время предпламенного разо-

грева не станет больше, чем

$$h = \frac{D_0}{k_1} \exp \left\{ \frac{E_1 - E_0}{RT} \right\}, \quad (5)$$

воспламенение происходит в кинетическом режиме. Расчет критических условий воспламенения для этого случая приведен в [2]. Для оценки r и h в (4) и (5) в качестве T следует брать температуру частицы в момент воспламенения. Однако ни T , ни T_0 в общем случае неизвестны, а в их определении и состоит задача. Для оценки максимального радиуса и минимальной толщины возьмем в (4) $T_0 = 1200^\circ \text{K}$, в (4) и (5) $T = 2000^\circ \text{K}$. Получим грубо границы кинетического режима воспламенения: $h \leq 2$ мк, $r < 400$ мк.

Если в процессе предпламенного разогрева толщина окисной пленки на частице станет больше, чем определяемая выражением (5), то стадией, лимитирующей процесс окисления, станет диффузия окислителя в окисной пленке в диапазоне размеров частиц, определяемых условием

$$r < \frac{\text{Nu} D_* h (T_0)^{1.8}}{2D_0} \exp \left\{ \frac{E_0}{RT} \right\}. \quad (6)$$

Из сравнения (6) с (4) с учетом (5) видно, что диапазон размеров частиц несколько расширяется по сравнению с кинетическим режимом воспламенения. Критические условия воспламенения частицы бора в режиме диффузионном по пленке будут определяться из анализа системы уравнений, описывающих прогрев частицы бора в потоке нагретого окислителя, которая для случая больших чисел Нуссельта будет подобна системе уравнений, приведенных в работе [4] с добавкой членов, учитывающих испарение борного ангидрида. Критические условия воспламенения такой частицы запишутся, аналогично [4, 5], в виде:

$$\kappa = \frac{\nu_3 \eta_3 q^2}{\nu_2 \eta_2 C_B} \left(\frac{E_0}{RT_0^2} \right)^{2.8} \frac{2\eta_3 C_{\text{ок}} D_0 (273^\circ \text{K})^{1.8}}{\text{Nu} D_1 L C_{\text{B}_2\text{O}_3}} e^{-\frac{L-E_0}{RT_0}}, \quad (7)$$

где q — тепловой эффект реакции окисления бора на грамм окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и бора; $C_{\text{ок}}$ — концентрация окислителя в потоке; $C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ — предэкспонент в температурной зависимости концентрации паров борного ангидрида у поверхности частицы; D_1 — коэффициент диффузии окислителя в среде при нормальных условиях; C_B — удельная теплоемкость бора; η_2 , η_3 и ν_2 , ν_3 — молекулярные веса и стехиометрические коэффициенты в реакции окисления бора при окислителе и борном ангидриде соответственно; L — теплота испарения борного ангидрида на моль; κ — постоянная, определяемая численным интегрированием системы уравнений и зависящая от толщины окисной пленки на частицах бора.

Если при произвольной толщине окисной пленки на частице бора для ее размеров будут выполняться не условия (4) и (6), а обратные им, то такая частица будет воспламеняться в режиме диффузионном по среде, т. е. процесс окисления будет лимитироваться диффузией окислителя в среде к поверхности частицы. Границу наступления этого режима можно грубо оценить из (4), взяв $T_0 = 1200^\circ \text{K}$, а $T = 1500^\circ \text{K}$. Получим $r \geq 5$ мм. Критические условия воспламенения такой частицы можно определить из уравнения теплового баланса, приравнявая нулю первую и вторую производные по времени.

Уравнение теплового баланса для крупной частицы бора, прогревающейся в потоке окислителя значительной скорости, запишется в виде

$$\frac{r \rho C_B}{3} \frac{dT}{dt} - \frac{\text{Nu} D_* Q C_{\text{ок}}}{2r} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.8} = - \frac{\text{Nu} D_1 L C_{\text{B}_2\text{O}_3}}{2r \eta_3} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.8} e^{-\frac{L}{RT_0}} - \left(\frac{T_0}{273} \right)^{1.8} \frac{\text{Nu} \lambda}{2r} (T - T_0) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_*^4), \quad (8)$$

где ρ — плотность бора; Q — тепловой эффект реакции на грамм окислителя; σ — постоянная Стефана-Больцмана; ε — степень черноты частицы бора; T_* — температура среды.

Частица бора воспламениться в общепринятом смысле не может, так как для нее скорость выделения тепла при окислении не зависит от температуры частицы, и существует только один стационарный режим, соответствующий непосредственно горению. Минимальная температура среды, при которой возможно стационарное горение такой частицы, определяется из условий применимости диффузионного по среде режима окисления, т. е. из условий, обратных (4) или (6) (в зависимости от толщины окисной пленки на частице). Принимая $T = T_0$ и подставляя заданный размер частицы, получим $T_{0 \min} = 2000^\circ \text{K}$ для горения в воздухе.

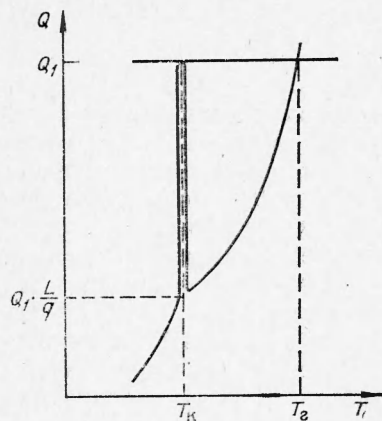
Однако в рассматриваемом случае возможен некоторый аналог воспламенения, характеризующийся резким увеличением температуры частицы в момент воспламенения, вызванным не резким увеличением скорости тепловыделения, как в случае реального процесса воспламенения, а резким уменьшением теплопотерь.

За время разогрева крупной частицы бора до температуры кипения борного ангидрида на ее поверхности накопится большое количество окисла, так как интенсивность испарения борного ангидрида с поверхности частицы при температурах порядка температуры кипения окисла будет значительно меньше скорости его образования в реакции окисления, что несложно видеть, сравнив по величине первый и второй члены справа в уравнении (8). Тогда по мере приближения T к температуре кипения окисла теплопотери на испарение будут быстро расти и при достижении температуры кипения борного ангидрида станут равны теплоприходу. Температура частицы перестанет возрастать, а слой окисла на ее поверхности будет быстро испаряться. Сразу после выкипания борного ангидрида с поверхности частицы бора теплопотери резко уменьшатся и составят примерно четверть количества тепла, получаемого частицей за счет окисления (теплота испарения моля борного ангидрида примерно в четыре раза меньше теплоты его образования в конденсированном состоянии). Температура частицы в этих условиях резко возрастает до тех пор, пока температура на излучение и конвективный теплообмен не скомпенсируют теплоприход. Тогда и установится верхний стационарный режим. В этих условиях температурой воспламенения будет температура кипения борного ангидрида. Это явление, судя по описанию, и наблюдалось в [6], где получена температура воспламенения крупной частицы бора $T_0 \approx 22\,000^\circ \text{K}$.

Для иллюстрации воспользуемся диаграммным методом (см. рисунок). Прямая линия соответствует не зависящей от температуры частицы (в пренебрежении термодиффузией) постоянной скорости выделения тепла. Кривая линия соответствует сильно зависящей от температуры частицы скорости теплоотвода. Точка касания прямой и кривой соответствует температуре кипения борного ангидрида, точка пересечения прямой и кривой дает температуру стационарного горения частицы бора.

При пересечении прямой теплоприхода с кривой теплоотвода левее точки, соответствующей температуре кипения борного ангидрида, никакого воспламенения наблюдаться не будет и возможен лишь один стационарный режим, соответствующий горению. Такой режим возможен для частиц радиусом 0,5 см при температурах среды порядка 2000°K . При более низких температурах среды область диффузионного по среде режима окисления не наблюдается.

Таким образом, частицы бора малых размеров $r < 400$ мк воспламеняются в кинетическом режиме и, согласно [2], температура воспламенения убывает с увеличением радиуса. При $r \gtrsim 400$ мк, когда толщина окисной пленки на частице больше определяемой соотношением (5),



частицы окисляются в режиме диффузионном по окисной пленке и, согласно (7), температура воспламенения не зависит от радиуса. При $5 \text{ мм} > r > 400 \text{ мк}$, когда начинает сказываться недостаточная скорость подачи окислителя к поверхности частицы за счет диффузии в среде, температура воспламенения растет с увеличением размера частицы, и при $r \geq 5 \text{ мм}$ достигает максимума, равного температуре кипения борного ангидрида.

Сказанное выше применимо к окислению бора любым кислородсодержащим окислителем, и в том числе к окислению водяным паром. Однако при этом борный ангидрид бурно реагирует с водяным паром с образованием летучей метаборной кислоты [7]. Как показывает расчет,

уже при $T_0 = 1170^\circ \text{ К}$ в неподвижной среде весь образующийся в результате окисления борный ангидрид будет тут же реагировать с водяным паром, и окисная пленка перестанет утолщаться. Если же среда будет подвижной, то интенсивность расходования борного ангидрида на реакции с водяным паром еще больше увеличится, и окисная пленка не будет нарастать при еще меньших температурах среды. В этих условиях соотношение (5) будет выполняться всегда (если начальная толщина окисной пленки на частице бора не слишком велика) и режима окисления по окисной пленке не будет. Диффузионный по окисной пленке режим воспламенения частицы бора в водяном паре будет иметь место только в том случае, если начальная толщина окисной пленки настолько велика, что за время предпламенного разогрева она не успеет уменьшиться до величины, удовлетворяющей соотношению (5).

При окислении частиц бора кислородсодержащими окислителями в зависимости от их размеров можно выделить три области, различающиеся режимами, контролирующими скорость выделения тепла. При $r < 400 \text{ мк}$ и $h \leq 2 \text{ мк}$ частицы бора воспламеняются в кинетическом режиме. Если толщина окисной пленки на частице станет больше определенного критического для данных условий значения (определяемого соотношением (5)), то режим воспламенения станет диффузионным по пленке. И, наконец, при $r \geq 5 \text{ мм}$ режим воспламенения станет диффузионным по среде.

Поступила в редакцию
25/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Григорьев, Д. И. Полищук. Физика аэродисперсных систем, 1973, 8.
2. Е. А. Золотарь, Е. С. Озеров. ФГВ, 1973, 9, 4.
3. М. А. Гуревич, И. М. Кириянов, Е. С. Озеров. ФГВ, 1969, 5, 3.
4. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, ФГВ, 1969, 5, 1.
5. А. И. Григорьев, Д. И. Полищук. Третий Международный симпозиум по физике горения. Польша, 1973 г.
6. С. Л. Талли. В сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 1963.
7. Н. Х. Абрикосов, Лян-Цзунь-У, Ю. М. Шашков. Изв. АН СССР, ОТН, 1960, 4.