

УДК 536.461

**К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ БОРА В ВОЗДУХЕ****Гремячкин В. М.<sup>1</sup>, Михальчук М. В.<sup>2</sup>***1 - Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского, Москва**2 - Московский физико-технический институт (государственный университет),**г. Долгопрудный**greta@iptmnet.ru***Аннотация**

В работе сформулирована диффузионная теория горения одиночной частицы бора в воздухе. Исследованы низкотемпературный и высокотемпературный режимы горения частицы бора в воздухе, а также режим перехода от низкотемпературного режима к высокотемпературному. Определены температуры стационарного горения в низкотемпературном и в высокотемпературном режимах. Показано, что практически полное сгорание частицы осуществляется в переходном режиме.

**SOME ASPECTS IN THE THEORY OF BORON COMBUSTION**

The theory was formulated for single boron particle combustion in the air in this article. Low temperature regime and high temperature regime and the regime of transition from low temperatures to high temperatures was described as well. The temperatures of stationary combustion in low temperature and high temperature regimes were defined. It was shown the burning out of the particle was occurred in transition regime of the particle combustion.

Горение частиц бора представляет значительный интерес в связи с разработкой твердых ракетных топлив, прежде всего, для систем ПБРД. Это связано с теплофизическими свойствами бора, которые обеспечивают высокую температуру сгорания, а также высокий тепловой эффект сгорания частиц бора. Для эффективного использования частиц бора необходимо определение их времени сгорания и состава продуктов сгорания.

При экспериментальных исследованиях [1,2] были обнаружены два режима горения частиц бора: низкотемпературный, который реализуется при наличии конденсированной окиси бора на поверхности частицы, и высокотемпературный, при котором окись бора на поверхности частицы отсутствует.

Рассматриваются две модели горения одиночных частиц бора. В первой, диффузионно-тепловой модели горения [3,4], предполагается, что скорость горения определяют процессы диффузии реагирующих веществ и переноса тепла, а скорости протекания реакций велики при высоких температурах, которые реализуются в процессе горения частицы бора. Для таких моделей характерна квадратичная зависимость размера частицы от времени горения (в предположении неизменности температуры частицы). Во второй, кинетической модели горения, главная роль отводится рассмотрению гетерогенных реакций между бором и разными окислителями на поверхности частицы [5,6]. Появление и развитие кинетической модели горения связано, по-видимому, с рассмотрением горения мелких, диаметром несколько микрон, частиц бора, когда диффузионные потоки, обратно пропорциональные радиусу частицы, будут больше скоростей гетерогенных химических

реакций. В этом случае квадратичная зависимость размера частицы от времени не будет осуществляться.

В данной работе рассматривается диффузионно-тепловая модель горения [4]. В модели предполагается, что состав продуктов горения, окружающих частицу, является равновесным, а также что у поверхности частицы устанавливается равновесие между конденсированными и газообразными веществами. Данное предположение выполняется, если скорость испарения бора, а также скорости взаимодействия между бором и кислородом на уровне температур порядка температур кипения бора и окиси бора велики по сравнению со скоростью диффузионного переноса компонентов.

Для *низкотемпературного* режима, когда на поверхности частицы присутствует пленка окиси предполагается, что у поверхности частицы устанавливается равновесие между конденсированными и газообразными компонентами, вследствие чего состав продуктов сгорания бора является равновесным. Условие равновесия между компонентами в газовой фазе выглядит следующим образом:

$$z_j = \frac{z_1^{n_j} z_2^{m_j}}{K_j \mu_1^{n_j} \mu_2^{m_j}} (p_0 \bar{\mu})^{n_j + m_j - 1} \quad (1)$$

где  $n_j$  и  $m_j$  - числа атомов кислорода и бора в молекуле  $j$ -ого компонента,  $K_j$  - константы равновесия реакций образования компонентов из элементов их составляющих,  $p_0 \bar{\mu}$  - произведение общего давления на среднюю молекулярную массу смеси газов,  $\mu_j$  - молекулярная масса  $j$ -ого компонента,  $z_j = p_j \mu_j / p_0 \bar{\mu}$  - относительная массовая концентрация веществ. Предполагается, что при горении бора в воздухе возможно образование следующих продуктов: атомарного бора  $B$  (относительная массовая концентрация  $Z_1$ ), атомарного кислорода  $O$  ( $Z_2$ ), двухатомного бора  $B_2$  ( $Z_3$ ), двуокиси бора  $BO_2$  ( $Z_4$ ), одноокиси бора  $BO$  ( $Z_5$ ), диоксида бора  $B_2O$  ( $Z_6$ ), димера окиси бора  $B_2O_2$  ( $Z_7$ ), окиси бора  $B_2O_3$  ( $Z_8$ ), молекулярного кислорода  $O_2$  ( $Z_9$ ). Константы равновесия реакций между компонентами берутся из справочнике [7].

При горении бора должны выполняться следующие законы сохранения:  
для атомов кислорода

$$\sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{I_1^c}{\mu_1} + 2 \frac{I_8^c}{\mu_8} \quad (2)$$

для атомов бора

$$\sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{I_1^c}{\mu_1} + 2 \frac{I_8^c}{\mu_8} \quad (3)$$

а также для теплового баланса

$$I_h + \sum I_j H_j = I_1^c H_1^c + I_8^c H_8^c \quad (4)$$

Здесь  $I_h$  и  $I_j$  - потоки тепла и газообразных компонентов,  $I_1^c$  и  $I_8^c$  - скорости потребления бора и испарения окиси бора с поверхности частицы,  $H_j$  и  $H_j^c$  - энтальпии

газообразных и конденсированных веществ. С целью упрощения вычислений потоки всех веществ представлены в виде безразмерных величин, деленных на  $4\pi r_0 DR_0$ . Выражения для потоков газообразных компонентов и тепла следует записать как функции относительной массовой концентрации и температуры соответственно

$$I_j = \beta_0 z_j - \xi^2 d_\xi z_j \quad (5)$$

$$I_h = c_p(\beta_0 T - \xi^2 d_\xi T) \quad (6)$$

где  $r_0$  - изменяющийся во времени радиус частицы бора,  $D$  - коэффициент диффузии, который предполагается одинаковым для всех веществ и равным коэффициенту теплопроводности для газа,  $\beta_0 = u_0 r_0 / D$  - безразмерный массовый стефановский поток, который не зависит от координаты при отсутствии конденсации продуктов сгорания частицы бора,  $\xi = r / r_0$  - безразмерная радиальная координата,  $c_p$  -теплоемкость газа.

Подставив выражения (5) и (6) в выражения (2)-(4) и интегрируя уравнения (2)-(4) с учетом граничных условий

$$\xi = \infty, z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = z_5 = z_6 = z_7 = z_8 = 0, z_9 = z_9^\infty, T = T_\infty \quad (7)$$

получим выражения

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = \left( \frac{I_1^c}{\mu_1} + 2 \frac{I_8^c}{\mu_8} \right) (1 - e^{-\beta_0 / \xi}) / \beta_0 \quad (8)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\beta_0 / \xi} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} + 3 I_8^c (1 - e^{-\beta_0 / \xi}) / \beta_0 \mu_8 \quad (9)$$

$$c_p T + \sum z_j H_j = (c_p T_0 + \sum z_j^\infty H_j) e^{-\beta_0 / \xi} + (I_1^c H_1^c + I_8^c H_8^c) (1 - e^{-\beta_0 / \xi}) / \beta_0 \quad (10)$$

Полученные в результате интегрирования выражения (8)-(10) вместе с условием равновесия в газовой фазе (1) служат для определения распределения концентраций и температуры по радиальной координате. Для определения скоростей потребления бора и окисла бора с поверхности частицы следует положить в уравнениях (8)-(10)  $z_j = z_j^0, T = T_s$ , а также  $\xi = 1$ . Тогда, учитывая равновесие между конденсированной и газовой фазами, найдем

$$I_1^c = \mu_1 \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \left[ \sum \frac{(m_j - \frac{2}{3} n_j)}{\mu_j} z_j^0 + \frac{2}{3} e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right] \quad (11)$$

$$I_8^c = \mu_8 \frac{\beta_0}{3(1 - e^{-\beta_0})} \left[ \sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} - e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \right] \quad (12)$$

Подставив (11) и (12) в (10) получим уравнение для определения температуры поверхности частицы

$$c_p T_s + \sum z_j^0 Q_j = e^{-\beta_0} (c_p T_0 + \sum z_j^\infty Q_j) \quad (13)$$

где  $Q_j$  - тепловые эффекты следующих реакций (в калориях на килограмм  $j$ -ого вещества, написанного в уравнениях для реакций первыми)

$$\begin{aligned} 1) \quad B &= B^c; 2) \quad 2O = O_2; 3) \quad B_2 = 2B; \\ 4) \quad BO_2 + \frac{1}{3}B^c &= \frac{2}{3}B_2O_3; 5) \quad BO = \frac{1}{3}B^c + \frac{1}{3}B_2O_3^c; 6) \quad B_2O_2 = \frac{2}{3}B^c + \frac{2}{3}B_2O_3^c; \\ 7) \quad B_2O_2 &= \frac{2}{3}B^c + \frac{2}{3}B_2O_3; 8) \quad B_2O_3 = B_2O_3^c; 9) \quad O_2 + \frac{4}{3}B^c = \frac{2}{3}B_2O_3 \end{aligned}$$

Поток инертных газов, (азот, например), равен нулю

$$\beta_0 z_i - \xi^2 d_{\xi} z_i = 0 \quad (14)$$

Учитывая, что

$$z_i^\infty = 1 - \sum z_j^\infty \quad (15)$$

получим

$$z_i = (1 - \sum z_j^\infty) e^{-\beta_0 / \xi} \quad (16)$$

Сумма относительных концентраций равна единице

$$z_i + \sum z_j = 1 \quad (17)$$

Из условий (16) и (17) определим скорость стефановского потока

$$e^{-\beta_0} = \frac{1 - \sum z_j^0}{1 - \sum z_j^\infty} \quad (18)$$

Выражения (13) и (18) служат для определения температуры поверхности частицы. На рис. 1 изображены зависимости температуры поверхности частицы и скорости потребления бора и окиси бора с поверхности частицы от давления и при температуре среды  $T=1500\text{K}$ . В частности, при  $p_0=1$  атм. температура частицы  $T_s=1985\text{K}$ . Температура частицы достигает данного значения и далее не меняется до того момента, когда окись полностью испарится с поверхности частицы то есть является стационарной температурой горения бора в низкотемпературном режиме. Из рис.1 видно, что температура частицы увеличивается с ростом давления, но тем не менее не достигает температуры кипения окисла бора. Видимо, это связано с протеканием эндотермической реакции  $2B^c + 2B_2O_3^c = 3B_2O_2$  на поверхности частицы бора. Для протекания этой реакции необходим подвод большого количества тепла в зону протекания реакции. Подвод тепла осуществляется за счет протекания гетерогенной реакции  $2B^c + O_2 = 2BO$  на поверхности частицы.

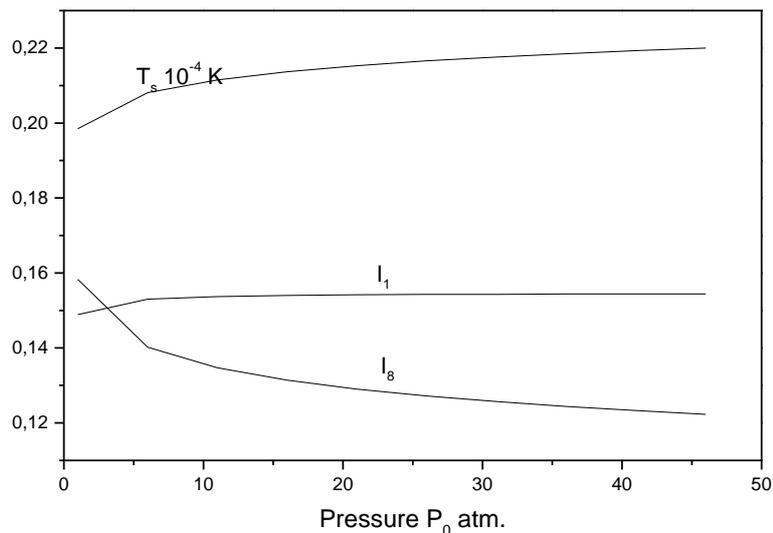


Рис.1. Зависимость температуры поверхности частицы бора  $T_s$ , скорости потребления бора  $I_1$  и окиси бора  $I_8^C$  с поверхности частицы от давления при горении частицы бора в воздухе при температуре среды 1500 К

На рис.2 показаны распределения газообразных компонентов по радиальной координате вокруг горящей частицы в низкотемпературном режиме горения. Из рис.2 видно, что основным продуктом испарения с поверхности частицы при ее горении является  $B_2O_2$  и в меньшей степени  $BO$ . Концентрации остальных продуктов очень малы.

В низкотемпературном режиме зависимость размера частицы от времени имеет квадратичный характер, а длительность протекания процесса горения зависит от количества окиси, накопившейся на поверхности частицы. Масса окиси на поверхности частицы принимается равной  $m_c^0$ , тогда

$$\frac{dm_c}{dt} = 4\pi\rho DR_0 I_8 \tag{19}$$

Отсюда получим время протекания процесса в низкотемпературном режиме  $\tau_1 = m_c^0 / 4\pi\rho DR_0 I_8$ . Определить толщину пленки окиси на поверхности горящей частицы не представляется возможным, так как в процессе воспламенения окись может накапливаться на поверхности, но изначальная толщина пленки примерно 0.02-0.03 мкм.

Размер частицы в режиме низкотемпературного горения меняется по закону

$$\frac{dR^2}{dt} = \frac{2\rho D}{\rho_c} I_1 \tag{20}$$

Отсюда найдем время горения частицы в низкотемпературном режиме

$$\tau = \frac{\rho c}{2\rho D} (R_0^2 - R^2) \tag{21}$$

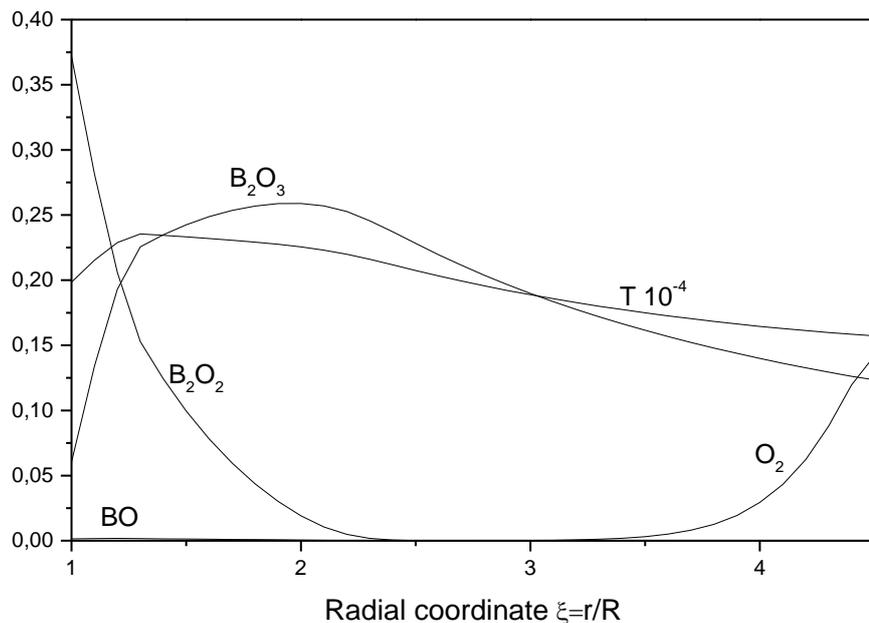


Рис.2. Распределение газообразных веществ по радиальной координате вокруг горящей частицы бора при горении в низкотемпературном режиме

При *высокотемпературном* режиме горения на поверхности частицы отсутствует слой окиси, и следовательно скорость расходуования окиси бора с поверхности частицы следует принять равной нулю:  $I_8^c = 0$ . Исходя из данного равенства, стоит заметить, что уравнение (12) принимает вид

$$\sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} = e^{-\beta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \tag{22}$$

В свою очередь, выражение для скорости испарения бора в *высокотемпературном* режиме горения будет выглядеть следующим образом

$$I_1^c = \mu_1 \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j} \tag{23}$$

а уравнение теплового баланса будет

$$c_p T_s + \sum z_j^0 H_j - (c_p T_0 + \sum z_j^\infty H_j) e^{-\beta_0} - \mu_1 H_1^c \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j} = 0 \tag{24}$$

Отсюда найдем  $T_s=3100\text{K}$ , где  $T_s$  - температура горения частицы в высокотемпературном режиме, то есть значение температуры стационарного горения частицы без окиси на поверхности, до которого возрастает температура частицы. Отметим, что  $T_s$  значительно меньше температуры кипения бора, которая примерно равна  $3600\text{K}$ . Частица нагревается от стационарной температуры в низкотемпературном режиме до стационарной температуры в высокотемпературном режиме, то есть должен осуществляться переходной режим горения. При описании *переходного* режима в уравнение теплового баланса необходимо добавить тепло, за счет которого изменяется температура частицы. После подстановки уравнения (19) в (10) уравнение теплового баланса принимает вид

$$r_0^2 \frac{dT_p}{dt} = \frac{3\rho D}{\rho_c c_p} (c_p T_s + \sum z_j^0 H_j - (c_p T_0 + \sum z_j^\infty H_j) e^{-\beta_0} - \mu_1 H_1^c \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j}) = \frac{3\rho D}{\rho_c} I_p \quad (25)$$

а изменение размера частицы в режиме перехода описывается уравнением

$$\frac{dr_0^2}{dt} = 2 \frac{\rho D}{\rho_m} \mu_1 \frac{\beta_0}{(1 - e^{-\beta_0})} \sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j} = 2 \frac{\rho D}{\rho_m} I_1^c \quad (26)$$

Уравнения (24) и (25) можно использовать для определения изменения температуры частицы и ее радиуса во времени. С целью упрощения процедуры интегрирования вводятся безразмерный радиус  $\sigma = r_0 / R_1$  и безразмерное время  $\tau = \rho D t / \rho_c R_1^2$ , где  $R_1$  - радиус частицы после окончания первого этапа горения. Поделив уравнение (26) на уравнение (25) получаем

$$\frac{1}{\sigma^2} \frac{d\sigma^2}{dT_p} = \frac{2I_1^c}{3I_p} \quad (27)$$

Проинтегрировав уравнение (23)-(24) с учетом начальных условий  $T = T_{p1}$  и  $\sigma = 1$ , получим

$$\sigma^2 = \exp\left(\int_{T_{s1}}^T \frac{2I_1^c}{3I_p} dT\right) \quad (28)$$

и

$$\tau = \int_{T_{s1}}^T \frac{\sigma^2}{3I_p} dT \quad (29)$$

На рис. 3 и рис. 4 показаны зависимости температуры частицы от времени и радиуса частицы от времени соответственно. Видно, что температура стационарного горения в высокотемпературном режиме  $T_s=3100\text{K}$  достигается в момент времени  $\tau=7.62$ , когда радиус частицы достигает значения  $\sigma=0.17$ , то есть в процессе перехода от низкотемпературного режима к высокотемпературному режиму горения частица сгорает практически полностью, так как масса оставшейся частицы составляет только около 1% исходной массы частицы.

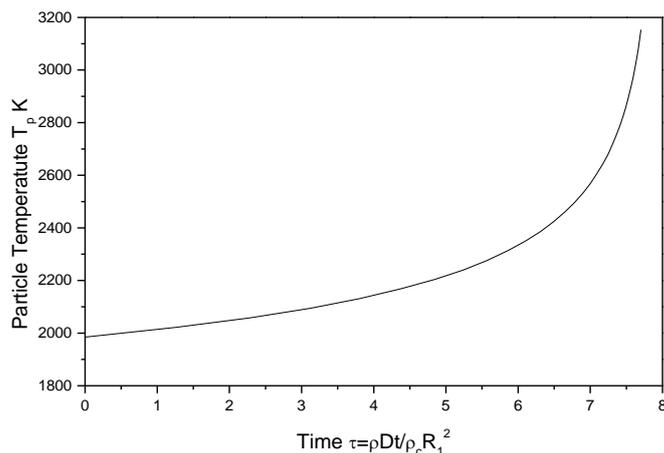


Рис. 3. Зависимость температуры частицы от времени при горении в переходном режиме

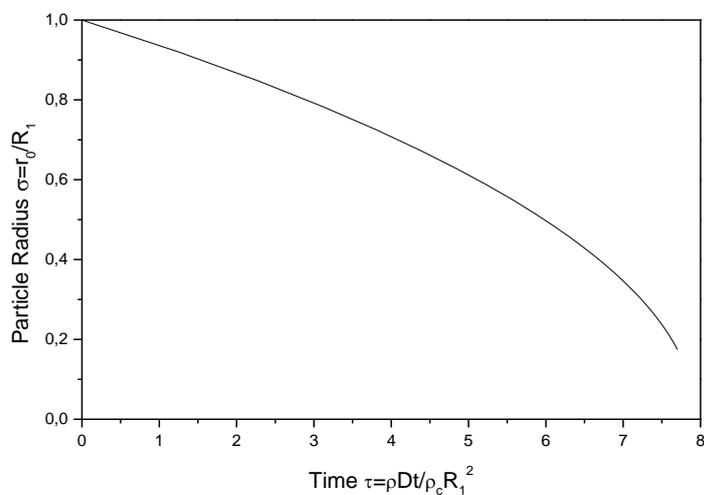


Рис. 4. Зависимость радиуса частицы бора от безразмерного времени при горении в переходном режиме

### Литература

1. Macek A., Semple I. M. Combustion of boron particles at elevated pressures. Thirteenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburg, 1971, pp. 859-868.
2. Macek A. Combustion of boron particles: experiment and theory. Fourteenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburg, 1973., pp. 1401-1411.
3. Вовчук Я.И., Золотко А.Н. и [др]. Высокотемпературное горение неподвижной частицы бора в кислородосодержащей среде, Физика горения и взрыва, 1975, №11, С.556-563.
4. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. К теории горения частицы бора в кислороде при высоких температурах среды, Физика горения и взрыва, 1979. №6. С. 5-13.

5. Yetter R., Cho F., Rabhitz H., Dryer F., Brown R., Kolb C. Chemical kinetic modeling and sensitivity analysis for boron assisted hydrocarbon combustion. Twenty-second Symposium (International) on Combustion. 1088, pp. 919-929.
6. Hussman B., Pfitzner M. Extended combustion model for single boron particles. Combustion and Flame. 2010, 157, pp. 803-821.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (Спр. под редакцией Глушко В.П.), М., Изд-во АН СССР, 1962.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2014 г.