

РОЛЬ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩИХ СОСТАВОВ*

Е.А. Кузнец, В.А. Рекишинский, А.Р. Самборук, А.С. Крайнов

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус
E-mail: elenakuznets@mail.ru

Дан обзор процессов переноса компонентов при горении различных гетерогенных систем: диффузии, газотранспортных реакций, конвективного движения, роли плавления, испарения и газификации. Описан процесс получения аэрозолей в режиме горения пиротехнических составов. Показана необходимость решения задачи получения субмикронных и наноразмерных аэрозолей.

Ключевые слова: гетерогенные системы, горение, перенос компонентов, плавление, испарение, газификация, образование аэрозолей, размер частиц.

Перенос компонентов играет очень важную роль в химических реакциях в гетерогенных системах, обеспечивая контакт между реагентами и химическое взаимодействие между ними. Научные основы процессов переноса изложены в известной монографии Д.А. Франк-Каменецкого [1], посвященной моделированию процессов диффузии и теплопередачи в химической кинетике. При рассмотрении диффузионной кинетики показано наличие диффузионной и кинетической областей протекания химической реакции по поверхности раздела компонентов. Если гетерогенная реакция сопровождается изменением объема, то она приводит к общему течению реагирующей смеси в направлении, нормальном к поверхности, на которой происходит реакция. Возникающий от этого конвективный поток (стефановский поток) складывается с диффузионным потоком и изменяет скорость диффузии. Особенно существенным оказывается стефановский поток для процессов испарения и конденсации паров. В книге [1] построена теория неизотермической и многокомпонентной диффузии, которая применена для анализа простейших тепловых режимов гетерогенных экзотермических реакций, в частности горения угля.

Более детально перенос компонентов в процессах горения гетерогенных систем исследован А.Г. Мержановым с сотрудниками, в первую очередь применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) материалов [2]. Механизм переноса зависит от агрегатного состояния реагентов в волне горения.

При идеальном твердофазном горении в волне горения полностью отсутствуют

* Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт № 14.740.11.0264).

Елена Анатольевна Кузнец (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

Владимир Андреевич Рекишинский (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Химия и технология органических соединений азота».

Анатолий Романович Самбарук (д.т.н., проф.), профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Андрей Сергеевич Крайнов, студент.

жидкие и газообразные фазы, т. е. исключается плавление и испарение реагентов и продуктов реакции. Здесь реагенты взаимодействуют по механизму реакционной диффузии, при которой реагенты разделены медленно растущим слоем продукта, а скорость тепловыделения пропорциональна скорости диффузии реагентов через этот слой. Но идеальное твердопламенное горение исходит из идеального полного контакта реагентов между собой, которое не реализуется на практике. Реальные смеси разнородных порошков реагентов как в насыпном, так и в спрессованном виде имеют настолько слабые контакты между частицами реагентов, что без привлечения дополнительных соображений невозможно объяснить реальные скорости твердофазного горения систем СВС.

И такое объяснение было дано на основе появления небольших количеств газовой фазы при горении реальных смесей порошков. Все порошкообразные реагенты содержат некоторое количество адсорбированных и растворенных газов, которые при нагреве выделяются. Газовая фаза может образовываться и в результате восстановления оксидных пленок, покрывающих частицы металлов. Наконец, газовая фаза может появляться и в результате специально введенных небольших газифицирующих добавок, например йода. Появление газовой фазы делает возможным перенос твердых компонентов друг к другу посредством газотранспортных химических реакций, обеспечивая тем самым контакт между твердыми реагентами и химическое взаимодействие. Чаще всего такой транспорт реагентов происходит за счет реакции образования летучего галоидного соединения с последующим его переносом и обратной реакции распада этого соединения с выделением твердого реагента уже на поверхности другого твердого реагента. Например, смесь порошков $Ta + C$ горит благодаря переносу углерода на поверхность тантала через газовую фазу по реакции Будуара [3]. Так как танталовый порошок содержит 0,3 % кислорода, а углеродный материал – от 0,4 до 2,0 % кислорода, то такой перенос происходит посредством оксидов углерода CO и CO_2 и их обратимых превращений: $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $2CO + Ta \rightarrow TaC + CO_2$, $CO_2 + C \rightarrow 2CO$.

По-другому происходит перенос компонентов в смесях СВС с промежуточным расплавленным слоем, когда один или оба порошковых реагента в волне горения плавятся, но при температуре горения образуется твердый продукт. Появление жидкой фазы значительно интенсифицирует процесс горения: улучшает контакты между реагентами, ускоряет диффузионные процессы, может перевести взаимодействие реагентов из режима реакционной диффузии в режим растворения или жидкофазной реакции. При этом изучение горения смесей порошков титана и углерода позволило обнаружить такое специфическое явление, как капиллярное растекание. Оказалось, что при горении в зоне прогрева титан плавится и растекается по поверхности более мелких частиц углерода (сажи) благодаря смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация шихты, изменяется масштаб гетерогенности – от размера частиц титана (обычно 10-200 мкм) до размера значительно меньших частиц сажи (обычно 0,1 мкм). Дополнительное смешивание реагентов в зоне прогрева из-за плавления титана обеспечивает существенное увеличение скорости тепловыделения в волне горения и скорости распространения фронта.

В случае жидкофазного СВС реагенты плавятся и образуют жидкие при температуре горения продукты, которые при остывании кристаллизуются в твердые конечные продукты СВС. Такие процессы реализуются в основном в термитных системах и в системах СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве металл-восстановителя используется алюминий и температура горения настолько высока,

что превышает температуры плавления всех реагентов и продуктов. Здесь для понимания процессов переноса используется модель реакционной ячейки, в которой капля одного реагента окружена сферическим слоем другого жидкого реагента и образуется жидкий продукт. Реакция протекает благодаря взаимной диффузии реагентов по законам кинетики жидкофазных процессов. Существует два предельных режима горения такой гетерогенной системы: кинетический и диффузионный. В кинетическом режиме реагенты успевают перемешаться в реакционной ячейке до того, как происходит реакция с образованием продукта. В диффузионном режиме, наоборот, время реакции намного меньше, чем время диффузии в ячейке, и образуется слой жидкого продукта, который разделяет реагенты. Реакция протекает в результате переноса реагентов путем диффузии через слой продукта.

Принципиально отличается от рассмотренных выше видов безгазового СВС в смесях порошков такой вид, как фильтрационный СВС, когда одним из реагентов является газ и пористый порошкообразный реагент сжигается в атмосфере газообразного реагента. Здесь нет проблем с контактом реагентов, но зато возникает сильная зависимость от давления и переноса газообразного реагента путем фильтрации по порам порошкообразного реагента в насыпном или прессованном виде. Режим фильтрационного горения зависит от многих факторов (газопроницаемости и размеров образца, давления газа в окружающей атмосфере, скорости перемещения фронта горения и др.) и определяется отношением характерных времен фильтрации t_f и реакции t_p в волне горения. При $t_f \ll t_p$ образец не оказывает сопротивление фильтрации, газ успевает подводиться к фронту горения, давление газа у фронта горения равно давлению окружающей среды и имеет место послойный режим горения с плоским фронтом, как и при безгазовом горении перемешанных порошков. Если же $t_f \gg t_p$, то, наоборот, взаимодействие реагентов происходит так быстро, что газ не успевает проникнуть в глубь образца и реакция происходит лишь в слоях вблизи боковой поверхности образца. Это режим поверхностного горения с сильно искривленным фронтом и непрореагировавшей центральной частью образца.

Горение смесей твердых горючих и окислителей в пиротехнических или твердотопливных составах является более сложным, чем рассмотренные выше формы горения [4, 5]. Принципиальная схема процесса горения твердотопливного аэрозолеобразующего состава (АОС) представлена на рис. 1 [6].

Горение начинается в конденсированной фазе, а заканчивается в газовой. Чтобы компоненты конденсированной смеси могли прореагировать между собой, в зоне прогрева и зоне реакции должно с достаточной скоростью проходить их перемешивание, т. е. перенос компонентов. Большое влияние на скорость и сам характер перемешивания играет агрегатное состояние компонентов. В зоне прогрева и зоне реакции каждый компонент может либо оставаться в твердом состоянии, либо плавиться или газифицироваться. Если ориентироваться на коэффициенты диффузии, то скорость перемешивания в газовой фазе значительно выше, чем в жидкой и тем более в твердой фазах. Следует также учесть, что помимо молекулярной диффузии в газовой фазе перенос компонентов может происходить за счет конвективного движения. А для систем, компоненты которых плавятся перед газификацией или газифицируются с образованием жидкого остатка, может иметь место разбрызгивание жидкого слоя газом и перенос капель жидкого компонента к зоне реакции. В последнем случае и в газовой фазе будет сохраняться гетерогенность системы (дымогазовая зона, прилегающая к конденсированной фазе). При дальнейшем движении в пламени эти частицы могут исчезать, реагируя с окружающей их газовой средой.

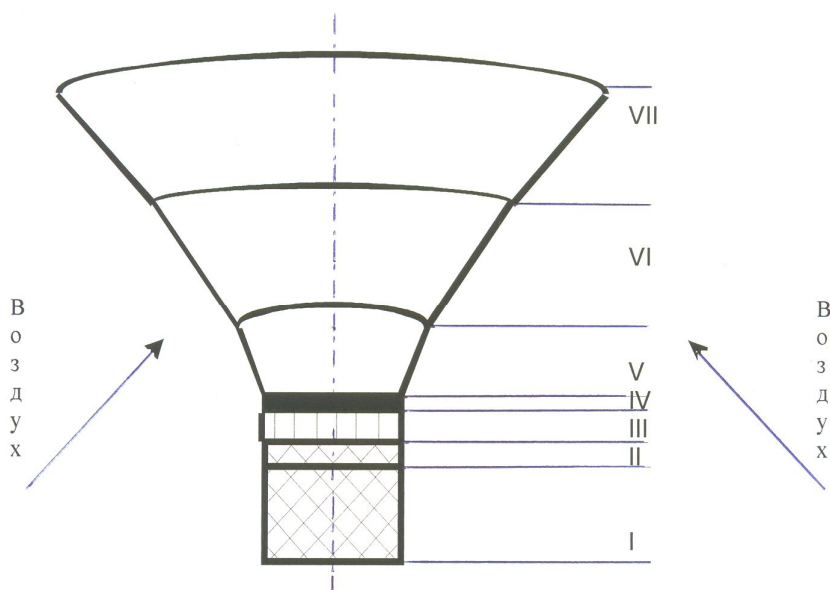
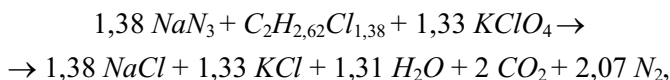


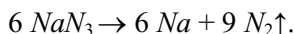
Рис. 1. Схема процесса аэрозолеобразования при сгорании твердотопливных составов типа АОС: I – исходный заряд АОС; II – зона прогрева состава; III – зона реакции в конденсированной фазе; IV – зона смешения непрореагировавших компонентов; V – зона реакций в газовой фазе; VI – зона конденсации продуктов горения с образованием аэрозоля (смеси твердых частиц и газов); VII – зона транспортирования и охлаждения аэрозоля

Значительную роль в процессах переноса играет газификация компонентов. Поясним это на примере рассмотренной ранее авторами статьи реакции горения аэрозолеобразующего состава [7]:

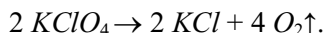


в котором в качестве окислителя используется перхлорат калия KClO_4 , в качестве горючего – азид натрия NaN_3 , а в качестве горючесвязывающего – перхлорвиниловая смола $\text{C}_2\text{H}_{2,62}\text{Cl}_{1,38}$.

Примерно при 300°C в зоне прогрева начинается разложение азиды натрия с образованием паров атомарного натрия и газа азота:



Далее примерно при 550°C будет разлагаться перхлорат калия с образованием паров хлорида калия и газа кислорода [5]:



Параллельно с этим начнется кипение и термодеструкция перхлорвиниловой смолы с образованием ее капель и продуктов разложения, состав которых зависит от температуры и темпа нагрева [8]. Образующиеся газы будут увлекать в пламя твердые и жидкие частицы исходных компонентов, которые будут реагировать с газовой фазой и полностью или частично исчезать. Перенос и взаимное перемешивание компонентов с последующим их химическим взаимодействием приведут в итоге к реализации суммарной реакции между компонентами, написанной выше.

Таким образом, в результате газофазных химических реакций в пламени будут образовываться хлориды натрия и калия в парообразном состоянии в среде инерт-

ных газов CO_2 и N_2 и паров воды H_2O . При дальнейшем движении эта парогазовая смесь попадает в холодную атмосферу окружающей среды и охлаждается. При охлаждении пары перенасыщаются и конденсируются с образованием твердых частиц хлоридов натрия и калия субмикронных размеров в потоке выделившегося газа. Эту образующуюся в процессе горения взвесь твердых частиц в смеси газов называют твердофазным аэрозолем.

На рис. 2 показано, как в результате последующих процессов агломерации и коагуляции частиц происходит укрупнение твердых частиц аэрозоля [6].

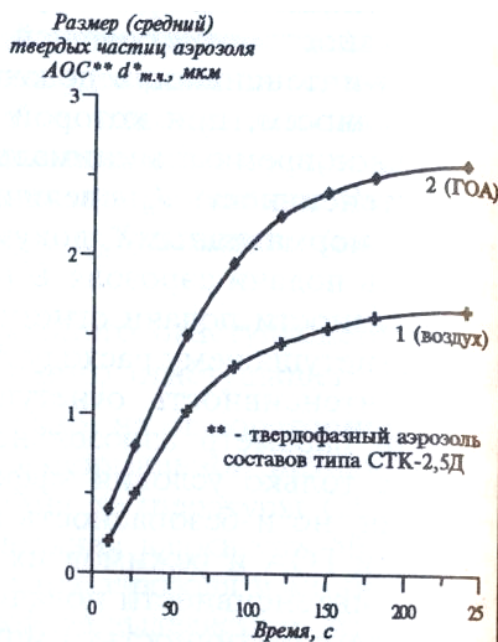


Рис. 2. Изменение среднего размера твердых частиц аэрозоля при различных способах сжигания зарядов АОС при тушении полиметилметакрилата:

1 — непосредственно в защищаемом объеме; 2 — в модельном генераторе огнетушащего аэрозоля с последующей подачей в защищаемый объем

Если в начальный период средний размер частиц не превышает 0,2-0,4 мкм, то за 100-200 с средний размер частиц аэрозоля возрастает на порядок. Такое укрупнение частиц приводит к снижению огнетушащей способности аэрозоля примерно в 1,5-2,5 раза [6]. Поэтому очень важной задачей является предотвращение укрупнения частиц аэрозолей, сохранение их начального субмикронного размера, а лучше даже сохранение начальных наноразмерных частиц аэрозоля, т. е. получение и сохранение наноаэрозоля. Это важно не только для огнетушащих аэрозолей, но и для аэрозолей другого вида, например биологически активных аэрозолей.

В работе [9] сформулированы обобщенные принципы регулирования размеров частиц порошков, получаемых в результате горения, и дан обзор способов получения наноразмерных порошков. Эти принципы и способы основаны на учете роли переноса компонентов в процессе горения и на подавлении процессов рекристаллизации и агломерации первоначальных частиц продуктов горения. Авторы настоящей статьи работают над применением указанных принципов и способов для получения и сохранения субмикронных и наноразмерных аэрозолей при горении.

1. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Интеллект, 2008. – 408 с.
2. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горения. – М.: Торус пресс, 2007. – 336 с.
3. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Мисис, 2011. – 377 с.
4. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 227 с.
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
6. Агафонов В.В., Копылов Н.П. Установки аэрозольного пожаротушения: элементы и характеристики, проектирование, монтаж и эксплуатация. – М.: Всеросс. науч.-исслед. ин-т противопожарной обороны МВД России, 1999. – 232 с.
7. Кузнец Е.А., Рекшинский В.А., Безрученко Г.А., Самборук А.А. Получение наноразмерных частиц конденсированной фазы аэрозолей / Вестник СамГТУ. Сер. Технические науки, 2011. – № 2(30). – С. 91-95.
8. Шлёнский О.Ф., Сиренко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. – М.: Машиностроение, 2011. – 220 с.
9. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 9-22.

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2012 г.

THE ROLE OF COMPONENTS TRANSFER AT THE AEROSOL PRODUCTION COMPOSITION COMBUSTION

E.A. Kuznets, V.A. Rekshinsky, A.R. Samboruk, A.S. Kraynov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

A review of the transport of components of the heterogeneous systems combustion is given: diffusion, gas-transport reactions, convective motion, the role of melting, evaporation and gasification. The process of producing an aerosol in a combustion mode of pyrotechnic compositions is described. The necessity of solving the problem of obtaining submicron and nano-sized aerosols is shown.

Keywords: *heterogeneous systems, combustion, transport of components, melting, evaporation, gas, aerosol formation, particle size.*

*Elena A. Kuznets (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Vladimir A. Rekshinsky (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Anatoly R. Samboruk (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.
Andrey S. Kraynov, Student.*