

Химическая физика

УДК 544.531

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ АЗОТА ПРИ СОЗДАНИИ ЙОДНО-КИСЛОРОДНОГО ЛАЗЕРА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

А. М. Штеренберг, А. А. Новиков, В. В. Ленивкин

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mail: physics@samgtu.ru

Проведена оценка перспективности использования твёрдотельных генераторов низкотемпературного азота в двухступенчатой схеме получения высокотемпературного азота для конструирования генератора молекулярного йода. Проанализированы энергетические характеристики металлов IV–V групп периодической системы при использовании их для нагрева низкотемпературного азота за счёт тепла реакций образования нитридов. На основе экспериментальных результатов по фильтрационному горению металлов в азоте выполнены оценки эксплуатационных характеристик двухступенчатого генератора рабочего тела йодно-кислородного лазера периодического действия. Показано, что для нагрева азота до высоких температур предпочтительным является использование титана.

Ключевые слова: генератор высокотемпературного азота, двухступенчатая схема, молекулярный йод, йодно-кислородный лазер периодического действия.

Создание источника паров молекулярного йода с температурой не менее чем 500–600 К (при нормальном давлении) представляет определённый технический интерес, поскольку простая и надёжная конструкция источника позволит создать мощный технологический йодно-кислородный лазер как непрерывного, так и периодического действия.

Простейшее решение данной задачи с использованием постоянного внешнего обогрева контейнера, содержащего кристаллический йод, сталкивается с целым рядом технических трудностей, основная из которых заключается в высокой коррозионной способности йода как в твёрдом, так и в жидком или в парообразном состояниях. Кроме того, генератор молекулярного йода с постоянным внешним обогревом мало пригоден для использования в конструкциях лазеров периодического действия с малым временем выведения из «ждущего» режима на рабочий, поскольку общие энергозатраты на получение паров молекулярного йода остаются практически такими же, как и для лазера непрерывного действия, что существенно снижает общий ресурс надёжной работы лазерной установки в целом.

Александр Моисеевич Штеренберг (д.ф.-м.н., проф.), зав. кафедрой, каф. общей физики и физики нефтегазового производства. *Александр Александрович Новиков* (к.х.н., доц.), доцент, каф. химии и технологии органических соединений азота. *Владимир Валентинович Ленивкин* (к.ф.-м.н., доц.), доцент, каф. общей физики и физики нефтегазового производства.

Однако допустимо транспортировать пары молекулярного йода в активную зону газодинамического лазера высокотемпературным азотом, если на 1 моль молекулярного йода приходится не более 5 молей молекулярного азота. Естественно, что в таком варианте технической реализации конструкции генератора молекулярного йода необходимо иметь конструктивно надёжный источник высокотемпературного азота. Азот в этом случае будет играть роль не только транспортирующего агента, но и источника тепла, обеспечивающего плавление и испарение кристаллического йода, а также перегрев до нужной температуры паров молекулярного йода. Дозирование кристаллического йода в струю высокотемпературного азота при этом можно осуществлять либо с помощью механических систем регулирования расхода, либо за счёт испарения кристаллического йода со стенок генератора паров молекулярного йода, который может быть выполнен, например, в виде вихревой камеры. В последнем случае вихревая камера может выполнять функцию сепаратора капель жидкого йода.

Создание химических источников высокотемпературного азота возможно в различных вариантах, одним из которых является использование твёрдотельных химических источников низкотемпературного газообразного азота в сочетании с химическими источниками тепла, обеспечивающими нагрев газообразного азота*) до требуемой температуры. Применительно к схеме йодно-кислородного лазера химические источники тепла должны отвечать целому ряду специфических требований, основными из которых являются следующие:

- высокая теплотворная способность на единицу объёма;
- высокие температуры плавления и кипения исходных компонентов тепловыделяющего состава и продуктов их реакции, чтобы обеспечить отсутствие конденсированных частиц в нагретом азоте на выходе из газогенератора.

При этом составы должны обладать надёжной воспламеняемостью, а процесс их горения должен быть стабильным во времени.

Конструкции твёрдотельных генераторов низкотемпературного азота с температурой газа на выходе около 400 К достаточно детально проработаны*). Для таких генераторов фильтрационного горения объёмная плотность твёрдотопливного газогенерирующего состава равна примерно 10^3 кг/м³, а газопроизводительность (в пересчёте на нормальные условия) в среднем составляет 350 м³ азота на 1 м³ твёрдотопливной газогенерирующей смеси. Таким образом, эффективная плотность азота для таких зарядов ориентировочно составляет 440 кг/м³, что соответствует хранению азота в сжатом состоянии под давлением около 350 ати.

В качестве химических нагревателей азота могут быть использованы безгазовые топливные заряды (например, термитные смеси) с достаточным объёмным тепловыделением, но особый интерес представляют переходные металлы IV–V групп периодической системы, такие как титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, взаимодействие которых с азотом протекает в режиме горения с образованием нитридов и сопровождается выделением больших количеств тепла [1–3], что наглядно видно из данных табл. 1.

*) Патент 2050966 РФ. М. Кл.⁴ 6В 01 J 7/00. Способ получения газов и устройство для его осуществления (РФ)/ А. А. Новиков, А. Р. Самборук. Заявл. 22.04.92. Оpubл. 27.12.95. Б. и., 1995. № 36 (ч. 2). С. 175–176.

Таблица 1

Усреднённые физико-энергетические характеристики металлов IV–V групп

№ п/п	Элемент и его нитрид	Плотность, кг/м ³ · 10 ⁻³	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Адиабатическая температура горения металла в азоте, К	Калорийность при образовании нитридов металлов, КДж/кг
1	Ti	4,54	1933	3573	3820	5442,8
	TiN	—	3220	—	—	—
2	Zr	6,51	2125	4776	3930	3475,0
	ZrN	—	3250	—	—	—
3	Hf	13,20	2495	5823	4200	1917,6
	HfN	—	3580	—	—	—
4	Nb	8,56	2773	5119–5375	3500	2214,8
	NbN	—	2740	—	—	—
5	Ta	16,6	3270	5706	3360	1289,5
	TaN	—	3360	—	—	—

Для оценки весогабаритных характеристик конструкции генератора молекулярного йода, использующего механическую систему дозирования кристаллического йода и двухступенчатую систему генерации горячего азота (генерация «холодного» азота и его нагрев в процессе образования нитридов), будем использовать следующие параметры: $\Delta t = 5$ с — время работы лазерной установки периодического действия; $\Delta m_{\text{уд}}(\text{I}_2) = 2 \cdot 10^{-2}$ кг/с — расход кристаллического йода, $\Delta m_{\text{уд}}(\text{N}_2) = 0,55$ кг/с — минимальная масса азота на транспортирование 1 кг йода. Тогда суммарная масса йода, минимально необходимая для работы установки, составит $m_{\Sigma}(\text{I}_2) = 0,1$ кг, а минимальная суммарная масса азота — $m(\text{N}_2) = 0,055$ кг. Для расчёта примем следующие значения величин [4]: $\rho(\text{I}_2)_{\text{тв}} = 4,94 \cdot 10^3$ кг/м³ — плотность кристаллического йода в монолите; $C_p(\text{N}_2) = 1,038$ кДж/(кг · К) — теплоёмкость газообразного азота во всём диапазоне рассматриваемых температур; $T_{\text{пл}}(\text{I}_2) = 386,6$ К — температура плавления йода; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{I}_2) = 15,77$ кДж/моль = 62,1 кДж/кг — теплота плавления йода; $T_{\text{кип}}(\text{I}_2) = 457,4$ К — температура кипения йода (считается постоянной и не зависящей от давления); $\Delta H_{\text{исп}}(\text{I}_2) = 41,8$ кДж/моль = 164,6 кДж/кг — теплота испарения кристаллического йода (считается постоянной); $C_p(\text{I}_2)_{\text{тв}} = C_p(\text{I}_2)_{\text{ж}} = C_p(\text{I}_2)_{\text{г}} = 0,2$ кДж/(кг · К) — теплоёмкости твёрдого, жидкого и газообразного йода (считаются равными).

Будем также полагать, что контейнер с кристаллическим йодом имеет эффективный коэффициент заполнения объёма $K_V(\text{I}_2) = 0,25$ (свободная засыпка), тогда объём контейнера для кристаллического йода будет иметь объём $V_K(\text{I}_2) = 81$ см³.

Рассчитаем количество тепла, необходимого для прогрева, плавления, испарения и перегрева кристаллического йода массой 0,1 кг от $T_{\text{нач}}(\text{I}_2) = 298$ К до $T_{\text{кон}}(\text{I}_2) = 473$ К (минимально достаточная температура):

- $\Delta Q_{\text{прогр}} = 0,1 \cdot (113,6 - 25) \cdot 0,2 = 1,772 \cdot 10^3$ Дж;
- $\Delta Q_{\text{плавл}} = 0,1 \cdot 62,1 \cdot 10^3 = 6,21 \cdot 10^3$ Дж;
- $\Delta Q_{\text{исп}} = 0,1 \cdot 164,6 \cdot 10^3 = 16,46 \cdot 10^3$ Дж;
- $\Delta Q_{\text{перегр}} = 0,1 \cdot (473 - 386,6) \cdot 0,2 \cdot 10^3 = 1,728 \cdot 10^3$ Дж.

Расходами тепла на термическую диссоциацию паров йода при расчётах мож-

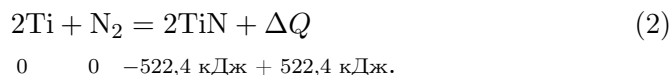
но пренебречь, так как при заданной температуре $T_{\text{кон}}(\text{I}_2) = 473 \text{ К}$ заметной диссоциации молекул йода не происходит.

Таким образом, суммарный расход тепла на термическую подготовку паров йода составит величину $\Delta Q_{\Sigma_1} = 26,17 \cdot 10^3 \text{ Дж}$. Исходя из полученного значения ΔQ_{Σ_1} и зависимости

$$T_x = \frac{\Delta Q_{\Sigma_1}}{C_p(\text{N}_2) \cdot m(\text{N}_2)} + T_{\text{кон}}(\text{I}_2) \quad (1)$$

находим температуру $T_x = 931,4 \text{ К}$ горячего азота массой $m(\text{N}_2) = 0,055 \text{ кг}$ в начале процесса транспортирования кристаллического йода, чтобы при охлаждении смеси до $T_{\text{кон}}(\text{I}_2) = 473 \text{ К}$ (температура кипения йода) он обеспечил выделение количества тепла, равное ΔQ_{Σ_1} . В соответствии с формулой (1) получаем, что температура транспортирующего азота получается вполне приемлемой, поэтому при изготовлении корпуса генератора горячего азота можно использовать даже нежаростойкие конструкционные материалы. Твёрдотельные генераторы горячего азота при такой температуре газа на выходе могут быть спроектированы на любую требуемую производительность и рабочее давление газа.

Поскольку генератор горячего азота предполагается двухконтурным, причём во вторую ступень химического подогрева поступает низкотемпературный азот из твёрдотопливного генератора, рассчитаем весогабаритные характеристики генератора низкотемпературного азота и системы химического подогрева газа. Примем температуру «холодного» азота $T_{\text{хол}}(\text{N}_2) = 373 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{обр}}(\text{TiN}) = -261,2 \text{ кДж/моль}$ и $C_p(\text{TiN}) = 1,5 \text{ кДж/(кгК)}$ и учтём, что часть «холодного» азота будет расходоваться на образование нитрида титана на участке химического подогрева. Так как на выходе второй ступени газогенератора необходимо прогреть от температуры $T_{\text{хол}}(\text{N}_2)$ до температуры T_x азот массой $m(\text{N}_2)$, на это потребуется количество тепла $\Delta Q_{\Sigma_2} = 1,038 \cdot 10^3 \times \times 0,055 \cdot (931,4 - 373) \text{ Дж} = 31,88 \cdot 10^3 \text{ Дж}$. Это тепло на второй стадии работы газогенератора будет выделяться за счёт образования нитрида титана:



При использовании уравнения (2) необходимо учитывать, что часть выделяющегося тепла будет расходоваться на прогрев образующегося нитрида титана от $T_{\text{нач}}(\text{TiN}) = 298 \text{ К}$ до $T_{\text{кон}}(\text{TiN}) = 931,4 \text{ К}$, поэтому на нагрев 124 г титана потребуется количество тепла $\Delta Q_{\text{доп}}(\text{TiN}) = 117,8 \text{ кДж}$. Таким образом, на нагрев азота до температуры 931,4 К при взаимодействии 96 г титана и 28 г азота будет фактически расходоваться количество тепла $\Delta Q_{\text{факт}}(\text{TiN}) = 522,4 - 117,8 = 404,6 \text{ кДж}$. Для получения тепла в количестве $\Delta Q_{\Sigma_2} = 31,88 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ необходимо будет израсходовать 7,56 г титана и 2,2 г низкотемпературного азота с $T_{\text{хол}}(\text{N}_2) \approx 300 \text{ К}$ (подогревом азота после первой ступени газогенератора пренебрегаем).

Таким образом, генератор низкотемпературного азота должен генерировать суммарную массу азота не менее чем $m_{\Sigma}(\text{N}_2) = 57,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, а химический реактор подогрева азота до $T_{\text{кон}}(\text{N}_2) = 931,4 \text{ К}$ должен содержать не менее 7,56 г титана. Полагая эффективный коэффициент заполнения объёма

химического реактора с титановым порошком $K_V(\text{Ti}) = 0,25$ (свободная засыпка), получим, что объём реактора химического подогрева азота будет составлять $V_P(\text{Ti}) = 6,66 \text{ см}^3$. Объём газогенерирующего заряда для генерации $57,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ низкотемпературного азота будет составлять $V_{\text{ГГ}\Sigma}(\text{N}_2) = 130 \text{ см}^3$. Суммарный объём конструкции генератора смеси высокотемпературного азота и молекулярного йода, включающей в себя контейнер с кристаллическим йодом, генератор низкотемпературного азота и химический реактор подогрева азота, для рассматриваемого случая будет составлять $V_{\Sigma}(\text{N}_2 + \text{I}_2) = 218 \text{ см}^3$, что вполне приемлемо для решаемой задачи.

Для оценки перспективности использования металлов IV–V групп периодической системы для нагрева низкотемпературного азота за счёт реакции образования нитридов экспериментально изучались закономерности горения металлов в азоте в режиме фильтрационного горения с использованием бомбы постоянного давления. При этом весь азот, выполнявший роль окислителя, пропускаться через слой мелкодисперсного металла, а в эндотермические химические реакции образования нитридов вступала лишь часть металла. Выделяющееся при этих реакциях тепло расходовалось на нагрев не прореагировавшей массы исходного металла, образывавшихся нитридов металла и непрореагировавшего азота.

Испытания проводились в кварцевых реакторах с регистрацией секундного расхода азота, времени и, соответственно, скорости горения металла, температуры горячего азота на выходе из реактора. В условиях эксперимента масса навески металла составляла 15 г, секунднй расход азота — $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Проведённые испытания показывают, что имеется реальная возможность получения азота с высокой температурой при сжигании металлов IV–V групп периодической системы за счёт тепла реакций образования нитридов в режиме фильтрационного горения с плоским фронтом зоны горения. Наибольшую температуру азота на выходе из химического реактора подогрева при этом обеспечивают нитриды гафния и титана.

Исследовалось также влияние расхода азота через химический реактор подогрева на температуру выходящего из нагревателя газа и скорость горения порошка титана. Эксперименты показали (табл. 3), что с увеличением расхода азота с $0,083 \cdot 10^{-3}$ до $0,33 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ температура азота на выходе из химического нагревателя возрастает с 1400 до 2003 К, а скорость горения титанового порошка изменяется от $0,22 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}/\text{с}$.

Исследования при более высоких расходах азота проводились в хромоникелевом реакторе, где в качестве тепловыделяющего материала использовался наиболее доступный порошковый титан марки ПТС в виде навесок

Таблица 2

Результаты испытаний различных металлов в режиме фильтрационного горения

№ п/п	Металл	Температура азота на выходе из реактора, К	Скорость горения, м/с	Время достижения T_{max} , с
1	Титан	1856	0,51	18
2	Гафний	1938	0,62	25
3	Ниобий	866	0,20	15
4	Тантал	1815	0,49	28

Таблица 3

Термодинамические и расходные параметры азота			
№ п/п	Расход азота, $\times 10^3$ кг/с	Температура азота на выходе, К	Давление азота на входе, МПа
1	0,15	615	0,157
2	0,33	710	0,206
3	0,62	790	0,363
4	0,98	950	0,500
5	1,52	1053	0,930
6	3,03	1523	1,910

Таблица 4

Термодинамические и расходные параметры генератора азота на порошковом титане

Расход азота, $\times 10^3$ м ³ /с	0,1025	0,1050	0,1450	0,2000	0,2500	0,3310
Температура азота, К	1350	1400	1650	1800	1950	2000
Скорость горения порошка титана, $\times 10^3$ м/с	0,20	0,40	1,00	1,50	1,90	2,50

массой 15 г (табл. 4). Необходимо отметить, что время достижения максимальной температуры азота на выходе из реактора T_{\max} при расходе азота $1,52 \cdot 10^{-3}$ кг/с составляет 22 с, а при расходе $3,03 \cdot 10^{-3}$ кг/с — 3 с.

Рентгенофазовый анализ конденсированных продуктов реакции на дифрактометре «Дрон-2» показал, что по поперечному сечению и по высоте порошкового нагревателя происходит полное превращение титана в нитрид титана.

На основании проведённых теоретических оценок и результатов экспериментов по получению нитридов металлов IV–V групп периодической системы можно сделать вывод о перспективности использования двухступенчатых твёрдотельных генераторов высокотемпературного азота при создании источников молекулярного йода для йодно-кислородного лазера периодического действия. Для нагрева азота до высоких температур предпочтительным является использование титана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов: Отчёт ОИХФ АН СССР. Черногловка, 1971. 87 с. [Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P., Volodin Yu. E. Combustion of Porous Samples of Metals in Gaseous Nitrogen and Synthesis of Nitrides. Chernogolovka, 1971. 87 pp.]
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР, 1972. № 4. С. 206–210. [Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P., Volodin Yu. E. On the mechanism of combustion of porous metal samples in nitrogen // Dokl. AN SSSR, 1972. no. 4. Pp. 206–210].
3. Питулин А. Н., Щербачков В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // Физика горения и взрыва, 1979. Т. 15, № 4. С. 9–17; англ. пер.: Pityulin A. N., Shcherbakov V. A., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Laws and mechanism of diffusional surface burning of metals // Combustion, Explosion, and Shock Waves. Vol. 15, no. 4. Pp. 432–437.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ / ред. А. П. Зефирова. М.: Атом-

издат, 1965. 460 с. [Thermodynamic Properties of Inorganic Substances / ed. A. P. Zefirov. Moscow: Atomizdat, 1965. 460 pp.]

Поступила в редакцию 01/X/2010;
в окончательном варианте — 18/IV/2011.

MSC: 80A30

**PROSPECTS FOR THE USE OF SOLID-STATE NITROGEN
GENERATORS TO CREATE PERIODIC-ACTION
IODINE-OXYGEN LASER**

A. M. Shterenberg, A. A. Novikov, V. V. Lenivkin

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

E-mail: physics@samgtu.ru

In this paper we assessed the prospects of using low-temperature solid-state nitrogen generators in the two-stage scheme to obtain high-temperature nitrogen for the construction of molecular generator of iodine. The power characteristics of metals IV–V of the periodic system, used for heating the low-temperature nitrogen due to heat reactions of nitrides origin were analyzed. Based on the experimental results on the filtration combustion of metals in nitrogen, the estimates of operating characteristics of two-stage generator working body of periodic-action iodine-oxygen laser were made. It was shown for heating nitrogen to high temperatures using of titanium is preferable.

Key words: generator of high temperature nitrogen, two-level scheme, molecular iodine, periodic-action iodine-oxygen laser.

Original article submitted 01/X/2010;
revision submitted 18/IV/2011.

Alexandr M. Shterenberg (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Head of Dept., Dept. of General Physics, Physics of Oil and Gas Production. *Alexandr A. Novikov* (Ph. D. (Chem.)), Associate Professor, Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds. *Vladimir V. Lenivkin* (Ph. D. (Phys. & Math.)), Associate Professor, Dept. of General Physics, Physics of Oil and Gas Production.