

7. E. C. Creitz. Fire Technology, 1972, 8, 2, 131.
8. E. R. Larsen, R. V. Ludwig. J. Fire and Flammability, 1979, 10, 69.
9. Ю. Н. Чернушкин, А. Н. Баратов, Н. М. Полознов.— В кн.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1973.
10. R. T. Pollard. Comb. Flame, 1971, 17, 3, 337.
11. H. E. Perlee, G. H. Martindill, M. G. Zabetakis. Bureau of Mines Report of Investigation N 6748. Washington, 1966.
12. Е. А. Кудрявцев, В. Н. Кривулин, А. И. Баратов и др.— В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1982.
13. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
14. В. С. Бабкин, В. В. Заманщikov, А. М. Бадалян и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 44.
15. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
16. A. Masck. Comb. Sci. Technol., 1979, 21, 1/2, 43.
17. Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, А. В. Иванов. ФГВ, 1981, 17, 6, 130.
18. Ю. Н. Шебеко, А. В. Иванов, А. В. Ильин. ФГВ, 1982, 18, 4, 31.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ МАГНИЯ И ЦИРКОНИЯ

*И. Е. Карпова, Е. П. Гончаров, О. А. Кочетов
(Ленинград)*

Воспламенение порошков металлов в газообразной окислительной среде представляет собой сложный физико-химический процесс, определяемый кинетическими закономерностями окисления и условиями тепло- и массообмена системы с окружающей средой. В теоретическом плане задача сводится к решению нестационарной системы дифференциальных уравнений теплового и материального баланса с диффузионным подводом газообразного реагента. Однако трудности строгого математического анализа процессов нестационарного тепло- и массообмена в пористой системе вплоть до самовоспламенения очевидны. В ряде работ предприняты попытки решать указанную задачу при значительных упрощениях. В [1] решался стационарный вариант данной задачи, в [2] с помощью интегрального осреднения Такемы при $Le = 1$ рассмотрена нестационарная система уравнений и предпринята попытка численного решения в общем случае. Отмечено, что многообразие получаемых режимов при численном счете не позволяет выявить влияние определяющих параметров в системе на ее воспламенение и довести результаты до количественных оценок.

Поэтому одним из авторов настоящей работы была рассмотрена соответствующая данной реакционной системе задача в частных производных [3, 4]. На основе интегрального осреднения [5] она сведена к нестационарной системе уравнений в полных производных, для которой определены характерные режимы с первым порядком экзотермической реакции по окислителю при диффузионном подводе газообразных реагентов.

Работы [4—5] носят сугубо теоретический характер. Представляло практический интерес, используя предложенный в [3] метод нахождения критических условий воспламенения слоя, определить их для конкретных веществ и затем сравнить с экспериментальными данными.

В качестве объектов исследования взяты порошки магния и циркония. К сожалению, имеющиеся в литературе кинетические характеристики окисления металлических порошков сильно различаются [6—10], что, по-видимому, связано с применением в этих работах порошков различных марок и дисперсности. Что касается значений коэффициента диффузии D и теплопроводности порошков λ , то они отсутствуют вовсе. В связи с этим для расчета критических условий самовоспламенения

представлялось необходимым определить кинетические характеристики окисления порошков, а также значения D и λ .

Кинетические закономерности окисления получены термогравиметрическим методом. Опыты проводили на порошках магния марки М4 дисперсностью 50 мкм, насыпной плотностью 0,58 г/см³ и циркония марки М41 дисперсностью 30–50 мкм с насыпной плотностью 2,36 г/см³. Навески веществ имели массу 0,02–0,05 г. Из обработки термогравиметрических кривых (рис. 1) установлено, что окисление порошка магния в интервале температур $T = 450 \div 600^\circ\text{C}$ протекает по линейному, а порошка циркония при $T = 200 \div 350^\circ\text{C}$ — по параболическому законам.

Значения эффективной энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 , а также D и λ даны в таблице. Коэффициенты диффузии воздуха через слой порошка металла определяли известным методом Викке и Каленбаха, а теплопроводность слоя λ — зондовым методом.

Для расчета критических условий воспламенения магния использованы результаты работы [3], а в случае с цирконием решена задача с параболическим законом окисления. Расчетные формулы для критической толщины слоя имеют следующий вид для линейного и параболического законов:

$$\delta_{кр} = \theta^2 \exp(-\theta), \quad (1)$$

$$\delta_{кр} = 4/e^2 v S, \quad (2)$$

где $\theta = S/2 \cdot (1 - \sqrt{1 - 4/S})$; S — параметр, характеризующий соотношение времен релаксации в слое (тепловой и диффузионной), времени химической реакции и параметра γ (принятого в классической теории теплового взрыва). Для простоты анализа отметим, что $S = \lambda_d \text{Le} / \lambda_t \gamma$, где λ_t , λ_d — собственные числа задачи осреднения [3]; Le — критерий Льюиса; $v = \rho^2 / 2c_0^2$; $\gamma = c_p \rho R T_0^2 / EQc_0$.

На рис. 2 и 3 представлены кривые 1 зависимости $b_{кр}(T_0)$, кривые 2, рассчитанные с учетом диффузии газообразного окислителя в слой порошка металла по формулам (1) и (2) (в частности, для большой толщины слоя магния, согласно [3], $S \rightarrow 4$, $\delta_{кр} = 4/e^2$ и $b_{кр} = [4\lambda_t \gamma a / e^2 k(T_0)]^{1/2}$), и кривые 3, полученные по известным выражениям теории теплового самовоспламенения. Для порошка магния линия 3 рассчитывалась с использованием критерия Семенова [3], для порошка циркония — из совместного рассмотрения критического условия воспламенения одиночной частицы и их совокупности [11, 12] по формуле $b_{кр} = 1,57 a c_p (R/QE)^2 T_0^4 / (\pi r_0 / 4) \rho S_{уд} k(T_0)$, где $S_{уд}$ — удельная рабочая поверхность частиц в слое, м²/м³.

Экспериментальная проверка этих зависимостей проводилась на установке, состоящей из печи, блоков термостатирования с регистрацией хромель-алюмелевой термопарой температуры образца, помещенного в нагретую печь. Критическую толщину слоя определяли из величины навески, геометрических размеров ячейки и насыпной плотности порошка.

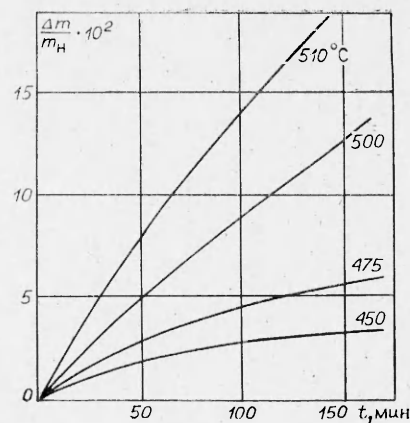


Рис. 1.

Порошок	$E_{эф}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	k_0 , с^{-1}	D , $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$\lambda \cdot 10^3$, $\frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}$
Магний	163 ± 2	$2,3 \cdot 10^6$	0,32	3,56
Цирконий	$92 \pm 0,5$	$0,5 \cdot 10^2$	0,55	7,91

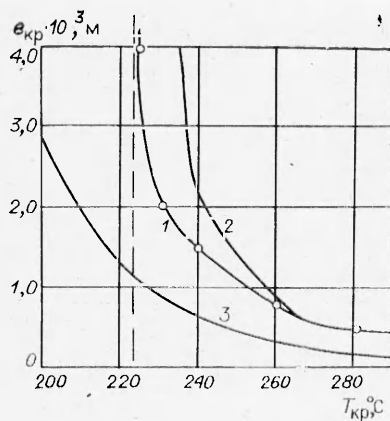


Рис. 2.

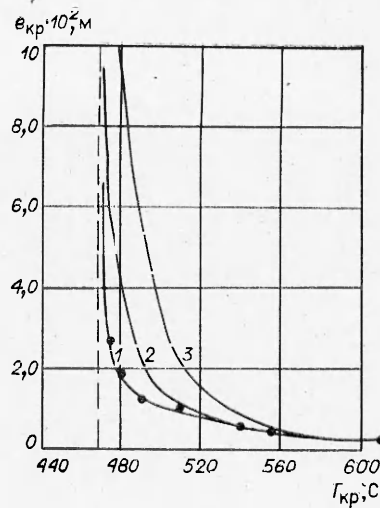


Рис. 3.

За критическую температуру самовоспламенения принимали среднее значение из пяти опытов. Полученные зависимости $b_{кр}(T_v)$ представлены на рис. 2 и 3 (кривые 1).

Из сопоставления кривых видно, что учет диффузии газообразного окислителя в слой порошка позволяет лучше описать зависимость $b_{кр}(T_v)$. Для экспериментальных кривых $b_{кр}(T_v)$ начиная с некоторых толщин слоя $b_{кр}^*$ порошка температура воспламенения T_v практически не меняется (в пределах погрешности эксперимента). Проведенный математический анализ позволяет найти эти значения $b_{кр}^*$ и T_v^* . В частности, для слоя порошка магния величина $b_{кр}^*$ определяется из решения трансцендентного уравнения: $2\mu = e^\mu - e^{-\mu}$ (где $\mu = kb^2/D$), которое дает $T_v^* = 460^\circ\text{C}$, $b_{кр}^* = 5 \cdot 10^{-2}$ м.

Не приводя подробно математический анализ для слоя порошка циркония, отметим, что $b_{кр}^*$ может быть определено из уравнения: $b_{кр}^* = \frac{2c_0 \lambda_T \gamma a}{\epsilon \rho} \sqrt{\frac{2}{\lambda_A D k}}$. Экспериментально полученные значения $T_v^* = 225^\circ\text{C}$, $b_{кр}^* = 0,45 \cdot 10^{-2}$ м практически совпадают с расчетной оценкой этих величин.

Таким образом, как для магния, так и для циркония существует некоторая конечная толщина слоя порошка, в которую возможно проникновение газообразного окислителя в количестве, достаточном для протекания гетерогенной химической реакции, приводящей в итоге к воспламенению. Это подтверждает и визуальный осмотр продольного сечения образцов большой толщины (для магния — более 5 см, для циркония — более 0,5 см) после воспламенения.

Поступила в редакцию 26/XI 1984,
после доработки — 10/VI 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Bowes, P. H. Tomas. FRS, 1966, 10, 221.
2. T. Takeno, K. Sato. Comb. Flame, 1980, 38, 4, 75.
3. И. Е. Коловертных, С. И. Худяев, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1980, 16, 4, 67.
4. И. Е. Коловертных, В. Б. Улыбин, С. И. Худяев и др. ФГВ, 1982, 18, 1.
5. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
6. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М.: ИЛ, 1955.
7. Металлургия циркония/Под ред. Г. А. Меерсона, М.: ИЛ, 1955.
8. В. А. Грива, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1978, 14, 2, 115.

9. П. А. Маволкин, П. П. Вернидуб. ЖПХ, 1960, 33, 824.
 10. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1979, 15, 1, 69.
 11. Б. П. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
 12. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Критические условия самовоспламенения совокупности частиц. Препринт ОИХФ АН СССР, 1969.

ВТОРИЧНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ТОПЛИВА

В. И. Еремин, В. М. Николаев, А. С. Бобков
 (Балашиха)

Выяснение природы вторичного воспламенения конденсированного топлива необходимо, в частности, для разработки мероприятий, позволяющих обеспечить надежное подавление возможных пожаров. При экспериментальном изучении особенностей околопредельного горения полиметилметакрилата (ПММА) обнаружено [1], что в определенных условиях самопроизвольно возникают возрастающие по амплитуде колебания пламени.

С целью изучения механизма околопредельного колебательного режима горения проведены опыты на установке, аналогичной используемой для определения кислородного индекса полимеров при скорости газовой смеси 1 см/с. Образец ПММА размерами 1 × 1 × 8 см поджигали сверху в потоке воздуха, который после выхода горения на стационарный режим отключали и одновременно подавали при помощи электрошелевмоклапана азотно-кислородную смесь с объемной концентрацией кислорода 14%. Киносъемку вели со скоростью 64 кадр/с. Для повышения контрастности изображения опыты проводили в стеклянном цилиндре с зачерненной внутренней поверхностью, за исключением окошка, через которое осуществляли съемку.

Представленная на рис. 1 кинограмма позволяет выяснить некоторые характерные черты вторичного воспламенения, обнаруженного в завершающей стадии колебаний пламени. После полного исчезновения пламени (при регистрации на киноплёнке КН-4 свечение не обнаружено) примерно через 60 мс наблюдается вторичное воспламенение в газовой фазе над поверхностью зоны пиролиза (копусообразная верхняя часть образца ПММА), носящее локальный характер. Образовавшиеся очаги горения увеличиваются в размерах и сливаются в единый фронт пламени. В это время интенсивность свечения поверхности зоны пиролиза достигает максимума. На кинограмме, к сожалению, четко не видна нижняя слабо-светящаяся бледно-голубая область пламени, в том числе передняя кромка, которая прилегает к зоне пиролиза. Сразу после отрыва передней кромки от зоны пиролиза (рис. 2) пламя поднимается над образцом, уменьшаясь в размерах, и происходит срыв горения.

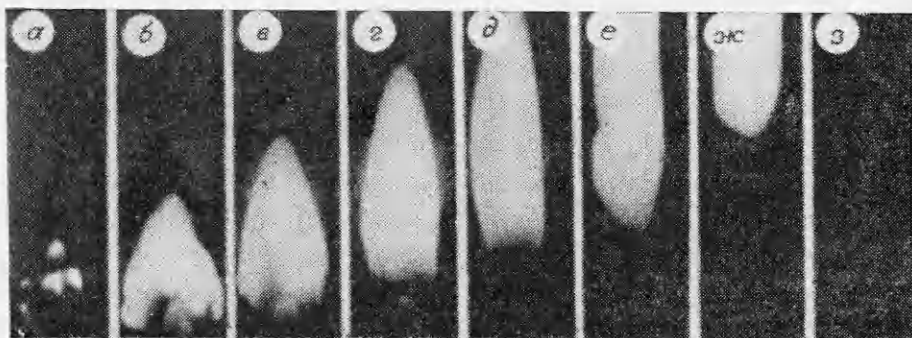


Рис. 1. Вторичное воспламенение образца ПММА.