

6. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
7. Бракьер О. Анализ нелинейных систем. — М.: Мир, 1969.
8. Дересевич Г. Механика зернистой среды // Проблемы механики. — М.: ИЛ, 1961. — Вып. III.

193167 г. С.-Петербург,  
ЛЕНИИХИММАШ

Поступила в редакцию 27/VII 1992,  
после доработки — 10/X 1993

УДК 536.46

А.Н. Писаренко, С.В. Козицкий

## РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ КОНГЛОМЕРАТОВ МАГНИЯ

Исследовано горение конгломератов массой от 1 до 28 мг, изготовленных на основе порошка Mg со средним размером частиц от 6 до 100 мкм. Показано, что мелкие конгломераты Mg горят по парофазному режиму одиночных частиц с измененной константой Срезневского. Обнаружена стадийность горения крупных конгломератов. Проведена оценка времени подповерхностного догорания конгломератов. Расчетные значения хорошо согласуются с экспериментом.

Порошковая металлургия находит широкое применение в машиностроении, электротехнической промышленности [1]. Известно, что вследствие большой активной поверхности порошков могут возникать условия, инициирующие их воспламенение и горение [2]. С другой стороны, проблема увеличения полноты сгорания плотных совокупностей частиц металлов, образующихся при горении гетерогенных конденсированных систем, также приводит к необходимости изучения горения порошков в виде свободных засыпок и конгломератов.

В работе изучалось горение конгломератов, изготовленных из порошка Mg и связанных глицерином. Использовались пять фракций порошка с размером частиц  $6,0 \pm 0,3$ ,  $18 \pm 1$ ,  $50 \pm 2$ ,  $70 \pm 4$  и  $100 \pm 5$  мкм. Сферические конгломераты высушивались 2 ч в термостате при  $T = 470$  К. Исследовались конгломераты массой  $m = 2 \div 23$  мг.

Конгломераты помещались под срез электрической печи, которая автоматически убиралась после воспламенения, регистрируемого фотодиодом. В дальнейшем формирование всех изучаемых процессов происходило в открытой атмосфере.

В каждом спуске сжигалось 15—20 конгломератов, масса которых измерялась с точностью до 2%. Диаметр практически сферических конгломератов определялся с точностью до 5% с помощью оптико-механического устройства в результате усреднения по 15—20 проекциям.

По существовавшим представлениям [3], конгломерат в процессе воспламенения полностью проплавляется, и в дальнейшем его горение не отличается от достаточно изученного процесса в парофазном режиме одиночной частицы легкокипящего металла. Однако экспериментальная проверка, проведенная авторами, показала, что время горения конгломератов на 10% больше времени горения одиночной частицы той же массы (для Mg константа Срезневского  $L = 1,3 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [4]).

Для объяснения установленного отличия проведена серия экспериментов по захлаживанию горящих конгломератов в различные моменты времени потоком инертного газа, что обуславливает прекращение процесса горения. Обнаружено, что захлаженный конгломерат покрыт окислом магния, который находится на расплавленном слое Mg толщиной порядка размера частиц порошка, а под ним располагаются непроплавившиеся и даже не спекшиеся частицы Mg исходной дисперсности. Таким образом, в процессе горения происходит послойное плавление и испарение магния, что объясняет увеличение времени горения конгломератов.

© А.Н. Писаренко, С.В. Козицкий, 1994.

Обнаруженное отличие обусловлено тем, что вследствие низкого коэффициента теплопроводности конгломерата величины тепла  $\underline{Q}_\tau$ , подводимого за счет теплопроводности к конгломерату, недостаточно для его полного проплавления. Оценим значение коэффициента теплопроводности  $\lambda'_3$  конгломерата, при котором тепла, поступающего в конгломерат за время его горения, достаточно для плавления всего порошка Mg. Запишем выражение для количества тепла, подводимого к элементу поверхности конгломерата  $dS$  за время  $dt$ :

$$Q_\tau = - \int_a^r \int_{(S)} \lambda'_3 \frac{\partial T}{\partial x} dS dt, \quad (1)$$

где  $x$  — радиальная координата конгломерата. Для оценки (1) полагаем, что температура и температурный градиент одинаковы вдоль поверхности конгломерата. Тогда

$$Q_\tau = -\lambda'_3 S \int_0^\tau \frac{\partial T}{\partial x} dt. \quad (2)$$

Градиент температуры заменим конечным приращением:  $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T - T_{\text{кип}}}{r}$ , где  $T_{\text{кип}} \approx 1380$  К — температура кипения Mg;  $r$  — радиус конгломерата, а текущую температуру в центре конгломерата будем считать линейно зависимой от времени, т.е.

$$T = T_\infty + \frac{T_{\text{пл}} - T_\infty}{\tau} t. \quad (3)$$

Здесь  $\tau$  — время полного сгорания конгломерата в парофазном режиме;  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления Mg;  $T_\infty$  — комнатная температура. Приближение (3) оправдано, если число Фурье  $Fo > 0,5$  [5]. В данном случае это условие выполняется, поскольку для конгломерата с размером  $r = 1$  мм,  $\tau = 6$  с и удельной теплоемкостью  $c = 8,6 \cdot 10^2$  Дж/(кг · К) имеем  $Fo = 0,53$ .

С учетом сделанных приближений получаем

$$Q_\tau \approx 0,5\pi \lambda'_3 r \tau [2T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}} - T_\infty]. \quad (4)$$

Для того чтобы это тепло обеспечило плавление конгломерата, необходимо выполнение условия

$$Q_\tau \geq Q_{\text{пл}} = cm(T_{\text{пл}} - T_\infty) + qt, \quad (5)$$

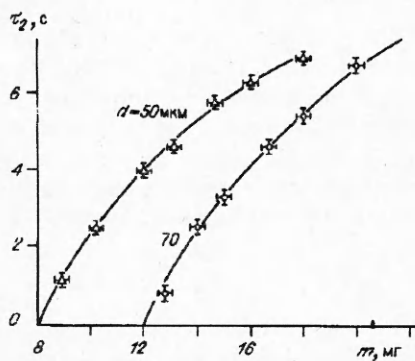
где  $q$  — удельная теплота плавления Mg. Из (5) получаем  $\lambda'_3 \geq 0,72$  Вт/(м · К).

С другой стороны, коэффициент теплопроводности конгломерата  $\lambda_3$  как засыпки, состоящей из монодисперсных сферических частиц, можно оценить по выражению [6]

$$\lambda_3 \approx \lambda_1 (1 - \Omega)^{-3}, \quad (6)$$

где  $\Omega = 0,46$  [6] — относительный объем упаковки. Выражение (6) получено в предположении, что коэффициент теплопроводности среды  $\lambda_1$  между частицами значительно меньше, чем коэффициент теплопроводности частиц  $\lambda_2$ . В данном случае это условие выполняется, так как для воздуха  $\lambda_1 \approx 2,9 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м · К), а для магния  $\lambda_2 \approx 1,3 \cdot 10^2$  Вт/(м · К). В результате из (6) следует  $\lambda_3 \approx 0,18$  Вт/(м · К), что значительно ниже величины, необходимой для полного плавления конгломерата. Таким образом, проведенные оценки обосновывают обнаруженный послойный механизм плавления и горения конгломерата.

Такой механизм горения обуславливает особенности горения конгломератов. В экспериментах с конгломератами различной массы обнаружено, что предельная масса  $m_1$ , для которой реализуется только парофазный режим реагирования, характерный для одиночных частиц, определяется дисперсно-



Зависимость времени горения магния во второй стадии от массы конгломерата.

стью порошка. В пределах погрешности эксперимента эта зависимость описывается формулой

$$m_1 [\text{мг}] = 0,18d [\text{мкм}], \quad (7)$$

где  $d$  — средний диаметр частиц порошка. При  $m > m_1$  наблюдается вторая стадия горения, начало которой фиксировалось по резкому уменьшению интенсивности свечения горячей области, регистрировавшегося фотодиодом ФД-7Г.

Следует отметить, что для крупных одиночных частиц Mg диаметром до 6 мм при  $p' = (0,1 \div 2) \cdot 10^6$  Па также отмечены две стадии горения [7]. Стадийность горения возникает, по мнению авторов, вследствие значительного диффузионного сопротивления поверхностной окисной пленки кислороду при высоком давлении. Результаты эксперимента по измерению времени горения конгломератов во второй стадии для порошков Mg различной дисперсности приведены на рисунке.

Для объяснения зависимостей  $\tau_2 = f(m, d)$  воспользуемся квазистационарным приближением, когда окислитель проникает сквозь окисную оболочку на поверхности конгломерата и вступает в реакцию с парами магния в порах. Полагаем, что концентрация кислорода на внешней границе окисной оболочки совпадает с концентрацией в газовом объеме, окружающем конгломерат, а на внутренней границе равна нулю. Плотность потока кислорода сквозь окисную оболочку при этих условиях можно найти по формуле [8, 9]

$$G = S_1 p' / l, \quad (8)$$

$$S_1 = [f_2 d^2 (\Omega \nu)^{-1} + M \Omega D (\Psi R T_r)^{-1}]. \quad (9)$$

Здесь  $\nu$ ,  $M$ ,  $p'$  — кинематический коэффициент вязкости, молекулярная масса и парциальное давление кислорода соответственно;  $T_r$  — температура горения конгломерата ( $T_r = 2700$  К [10]);  $l$  — толщина окисной оболочки;  $D$  — коэффициент диффузии паров Mg в  $O_2$ ;  $\Psi$  — литологический фактор, учитывающий извилистость пор (в данном случае  $\Psi = 3$  [11]);  $f_2 = 1,05 \cdot 10^{-2}$  — численный коэффициент [9].

С другой стороны, величина  $G$  определится количеством выгоревшего Mg:

$$G = \rho \frac{dl}{dt} \beta, \quad (10)$$

где  $\beta$  — стехиометрический коэффициент для Mg в реакции взаимодействия Mg с  $O_2$ ;  $\rho$  — плотность конгломерата. Из (8) и (10) для приращения окисной оболочки  $\Delta l$  за время  $\Delta t$  получим

$$\Delta l = [2S_1 p' \Delta t (\rho \beta)^{-1}]^{1/2}. \quad (11)$$

В случае полного прогорания конгломерата  $\Delta l = r_1$ , где  $r_1$  — радиус конгломерата в момент смены стадий, масса которого равна  $m - m_c$ . Величину  $m_c$  — массу порошка Mg, прогоревшего в первой стадии, легко найти по измеренному времени горения конгломерата в этой стадии  $\tau_1$ :

$$m_c = \frac{\pi \rho}{6} [\tau_1 L]^3. \quad (12)$$

Тогда для времени подповерхностного догорания из (11) и (12) получаем

$$\tau_2 = \beta \rho^{1/3} (8S_1 p')^{-1} [6m\tau_1^{-1} - \rho(\tau_1 L)^3]^{2/3}. \quad (13)$$

Величины  $\tau_2$ , рассчитанные по (13) для масс конгломератов от 8 до 22 мг (см. кривые на рисунке), хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Вторая стадия горения наблюдается при  $m > m_1$ . Но существует и верхний предел массы  $m_n$ , начиная с которого наблюдается недогар, и в центре конгломерата остается непрореагировавший порошок исходной дисперсности. Экспериментально определенная зависимость  $m_n$  от дисперсности исследуемого порошка может быть представлена в виде

$$m_n \text{ [мг]} = 0,3d \text{ [мкм]}. \quad (14)$$

Таким образом, зная массу конгломерата и дисперсность порошка, можно определить характер горения: парофазный при  $m < 0,18d$ ; парофазный и подповерхностное догорание (полное сгорание порошка), если  $0,18d < m < 0,3d$ , и неполное сгорание при  $m > 0,3d$  ( $d \in 6 - 100$  мкм).

Послойное горение обуславливает увеличение диффузионного сопротивления для паров Mg и является причиной приближения зоны химического реагирования к поверхности конгломерата, что в конечном счете приводит к переходу от первой стадии (парофазное горение) ко второй (подповерхностное догорание). Подповерхностное догорание сопровождается конкуренцией тепловых потоков  $Q^+$  (теплоприход от химической реакции в объеме окисного слоя) и  $Q^-$  (теплопотери на кондуктивный прогрев последующих слоев порошка, кондуктивная теплоотдача в газ, радиационные потери). В процессе горения увеличивается толщина окиси магния, осаждающейся на конгломерате, затрудняется доступ кислорода в зону реагирования и при  $Q^+ < Q^-$  наступает затухание.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Если величина коэффициента теплопроводности конгломерата (как засыпки из монодисперсных частиц) меньше коэффициента теплопроводности, необходимого для его полного проплавления, то происходит послойное плавление и горение конгломератов, что принципиально отличается от парофазного горения одиночных частиц. Установлена стадийность при горении конгломератов, определены области парофазного горения и подповерхностного догорания для конгломератов Mg в зависимости от их дисперсности и получено аналитическое выражение для времени подповерхностного догорания. Установленные особенности горения конгломератов должны выполняться для других легкокипящих металлов.

Авторы выражают благодарность В.В. Калинчаку за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник. — М.: Металлургия, 1980. — 446 с.
2. Воронков С.И., Кашпоров Л.Я., Обезьянов Н.В. и др. Воспламенение ударом двухкомпонентных смесей магний — окислитель // ФГВ. — 1991. — 27, № 5. — С. 3—10.
3. Бондарев В.Н., Золотко А.Н., Клячко Л.А. и др. Воспламенение конгломератов металлургических частиц // Там же. — 1977. — 13, № 2. — С. 154—168.
4. Писаренко А.Н., Козицкий С.В. О горении плотных пористых систем. — Одесса, 1989. — 13 с. — (Деп. в УкрНИИТИ 23.02.89, № 632).
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1967. — 600 с.
6. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. — М.: Физматгиз, 1962. — 456 с.
7. Деревяга М.Е. Влияние давления на горение магния // ФГВ. — 1983. — 19, № 1. — С. 34—39.
8. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. — Л.: Энергия, 1973. — 263 с.
9. Яблонский В.С. Краткий курс технической гидромеханики. — М.: Физматгиз, 1961. — 356 с.
10. Флорко А.В., Козицкий С.В., Писаренко А.Н. и др. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях // ФГВ. — 1986. — 22, № 2. — С. 35—40.
11. Николаевский В.Н., Розенберг М.Д. Движение двух взаиморастворимых жидкостей в пористой среде // Механика жидкости и газа. — 1959. — № 2. — С. 6—69.

270029 г. Одесса,  
Инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию 17/V 1993,  
после доработки — 10/XI 1993