

Е. В. ЧЕРНЕНКО, А. Л. ПИВЦОВ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ ТИТАНА

В настоящей работе исследован механизм распространения фронта горения по поверхности металлических порошков. Выяснение влияния на скорость распространения фронта горения физико-химических свойств как самого порошка, так и подложки, на которой помещен порошок, необходимо для решения вопросов пожаро- и взрывобезопасности технологических процессов, связанных с получением, транспортировкой, хранением и использованием металлических порошков.

Опыты проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Ширина канавок в подложке 6, куда засыпался исследуемый порошок 5, составляла 35, длина — 300 мм. Прохождение фронта горения по порошку регистрировалось с помощью восьми фотодиодов ФД-8Г 3, закрепленных в держателе 4 на расстоянии 100 мм от поверхности порошка. Свет на фотодиоды попадал через световоды длиной 65 и внутренним диаметром 1 мм, направленные на поверхность порошка. Температура поверхности порошка измерялась термопарой ВР 5/20 диаметром рабочего спая ~0,15 мм. Сигналы от фотодиодов напрямую и от термопары через усилитель У7-1 2 подавались на осциллограф Н-145 1. Горение металлических порошков инициировалось нихромовой спиралью, на которую через трансформатор 7 подавался электрический ток. Исследования проводились в атмосфере неподвижного воздуха при горизонтальном расположении подложки.

Отличие установки от использованных ранее в [1—3] заключается в увеличении ширины слоя порошка и базовой длины, на которой фиксируется скорость горения. Кроме того, горение фиксируется большим числом фотодиодов, что позволяет получить не только среднюю скорость распространения фронта горения по базовой длине, но и скорость на отдельных участках. Названные конструктивные особенности установки не только расширили возможности исследования поверхностного горения, но и позволили получить качественно новые результаты.

Опыты проводили с порошками титана ПТМ пр. 6 ТУ10-0,7-77, ПТМ пр. 1 ТУ05-01-88-79, ПТХ 7-1 ТУ48-10-78-83. Некоторые физико-химические свойства этих порошков приведены в таблице. В качестве исходного материала для получения порошков узкого фракционного состава, но одной марки, на которых также проводились эксперименты, использовался порошок ПТМ пр. 6. Массовый состав фракций g , полученный с помощью ситового анализа, и их насыпная плотность представлены в таблице.

Эксперименты показали, что в зависимости от марки порошка скорость распространения фронта горения по поверхности порошков V изменяется в десятки раз

(рис. 2). Здесь имеется в виду средняя скорость прохождения фронта горения по поверхности порошка на базе 240 мм. В зависимости от марки порошка различны и критические толщины слоя, меньше которых происходило затухание фронта

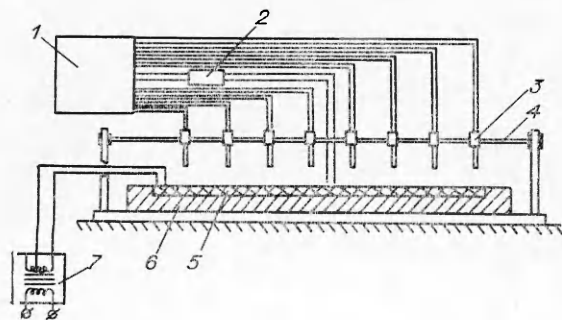


Рис. 1. Схема установки.

Марка Тi	δ , мкм	g , %	ρ , г/см ³	$T_{кр}$, °С	V , см/с	[Н ₂], %	$\bar{\alpha}$ [О ₂], %
ПТХ 7-1 ПТМ пр. 1	<50	100	1,37	310	0,17	1,4	3,3
	<180	100	1,04	360	2,15	2,8	2,7
ПТМ пр. 6	<500	100	0,715	405	3,10	3,0	1,9
	<50	12,5	0,819	370	2,72	—	—
	50—63	3	0,730	430	3,10	—	—
	63—80	4	0,719	435	4,08	—	—
	80—125	9	0,672	435	4,00	—	—
	125—160	9,5	0,617	445	4,00	—	—
	160—315	25,5	0,567	452	3,96	—	—
	>315	36,5	0,526	425	3,22	—	—

Примечание. δ — размер частиц, g — массовый состав фракции, ρ — насыпная плотность; в таблице указано массовое содержание Н₂ и О₂.

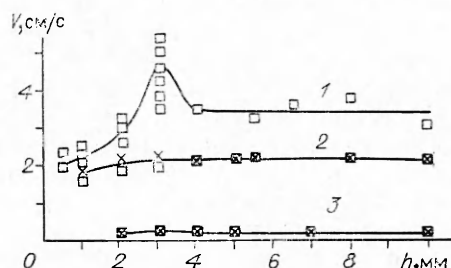
горения до того, как он успевал пройти по всей базовой поверхности порошка. На металлической подложке (сталь 12Х18Н10Т) горение порошков ПТХ 7-1 и ПТМ пр. 1 затухало при $h = 1,5$ и $0,5$ мм соответственно. В опытах с порошком ПТМ пр. 6 при $h = 0,5$ горение устойчиво. Меньшие толщины слоя для последнего порошка получить невозможно в силу его дисперсного состава (см. таблицу).

Во всех экспериментах распространение фронта горения по поверхности порошков носило колебательный характер. Причем у быстрогорящих порошков (марки ПТМ) скорости на отдельных участках отличались друг от друга в $5 \div 6$ раз (рис. 3), тогда как на горящем медленно порошке ПТХ 7-1 отличие значительно меньше.

В процессе распространения горения по поверхности порошков ПТМ и отдельных их фракций наблюдались очаги разогревов, значительно опережавших фронт горения. Очаги отчетливо проявляются на расстоянии 3—4 см от фронта горения. После их возникновения фронты двигались навстречу друг другу. Часто наблюдается ситуация, когда фотодиод, расположенный дальше от места поджига, срабатывал раньше предыдущего. При горении порошка ПТМ пр. 6 с $\delta > 160$ мкм горящие частицы выбрасывались из фронта горения. Далеко отлетающие частицы (~ 3 см и дальше) в большинстве случаев уже не поджигали порошок. Однако очаги возникали и в том случае, когда выброса частиц из фронта горения не происходило. Это характерно для горения порошка ПТМ пр. 1 и фракций < 160 мкм порошка ПТМ пр. 6. Возникающие перед фронтом очаги и являются причиной сильных пульсаций скорости распространения фронта горения. Колебательные режимы отмечаются на металлических и на асбоцементных подложках при всех толщинах слоя порошка.

Объяснить наблюдаемый процесс кондуктивным прогревом по порошку от фронта горения нельзя, так как по самым грубым оценкам толщина зоны Михельсона не превышала в проведенных экспериментах 2 мм. Следовательно, причиной его может быть только передача тепла от фронта горения к порошку, находящемуся перед фронтом, через газовую фазу над поверхностью слоя порошка. Однако передача тепла

Рис. 2. Зависимость скорости фронта горения от толщины слоя h порошка Тi ПТМ пр. 6 (1), ПТМ пр. 1 (2), ПТХ 7-1 (3), помещенного на металлическую (\square) и на асбоцементную (\times) подложку.



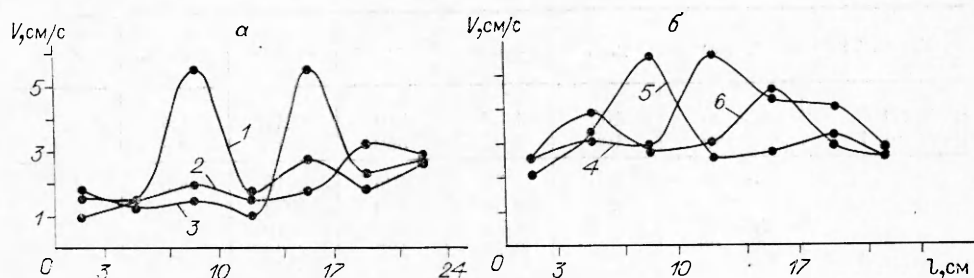


Рис. 3. Средние скорости фронта горения на промежуточных участках базовой длины слоя порошка (h , мм: 1—2, 2, 3—1, 4—6—3).
а) ПТМ пр. 1; б) ПТМ пр. 6.

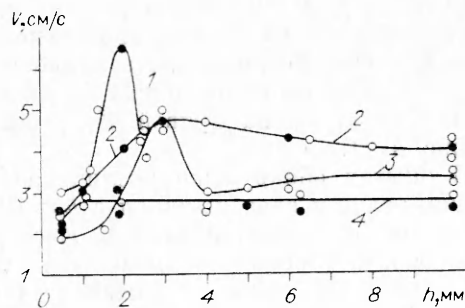
через газовую фазу вперед по ходу — условие необходимое, но не достаточное. Так, при распространении пламени вдоль поверхности контакта полимерного горючего с воздухом очаги не обнаружены [4]. Отличие настоящей работы состоит в том, что эксперименты проводили с материалом, окисляющимся в предвоспламенительный период по защитному механизму [5]. Исходя из сказанного, процесс можно представить следующим образом.

Зародившийся очаг разогревается и увеличивающийся поток тепла через газовую фазу попадает на ближние слои порошка. Последний перед очагом разогревается, и на поверхности его частиц идет низкотемпературное окисление. К тому моменту, когда температура очага достигает температуры фронта горения, на частицах ближних слоев успевает нарасти значительный защитный слой окисла, что существенно повышает температуру их воспламенения. Поэтому воспламенение наступает только вблизи уже горящих частиц, в результате чего идет последовательное их воспламенение, т. е. от очага распространяется свой фронт горения. Поток тепла через газовую фазу от этого фронта горения сильно возрастает по сравнению с разогревавшимся очагом. Поэтому зона прогревающегося порошка увеличивается, при этом растет и темп его нагрева. В зону интенсивного нагрева попадает порошок, находящийся на значительном расстоянии от очага, на поверхности частиц которого еще не выросла толстая окисная пленка, как на частицах, близко расположенных к очагу. Благодаря быстрому темпу нагрева и малой начальной толщине окисной пленки на поверхности далеко удаленные от очага частицы Ti могут воспламениться раньше, чем ближайšie к нему, т. е. происходит зарождение следующего очага.

В опытах с порошком ПТХ 7-1 описанного явления не наблюдалось. Но и в этом случае режим распространения фронта горения был пульсирующим. Например, при $h = 3$ мм на металлической подложке средние скорости распространения фронта горения на участках длиной 3 см отличались в 1,5 раза. В данном случае основной причиной пульсаций может оказаться процесс переноса тепла через газовую фазу к порошку перед фронтом горения. В результате исследований получено, что температура во фронте порошка ПТХ 7-1 составляет $750\text{--}800^\circ\text{C}$, тогда как при горении быстрогорящих порошков Ti достигаются температуры до 2000°C . Так как во фронте горения порошка ПТХ 7-1 достигаются небольшие температуры, то тепло, передаваемое от фронта, может не приводить к сильному окислению порошка перед фронтом, однако инертный его разогрев может происходить. Тогда выход на колебательный режим можно представить следующим образом. По мере продвижения фронта горения за счет теплопередачи через газовую фазу порошок постепенно разогревается и в нем создается область, в которой температура близка к температуре воспламенения. В результате происходит ускорение фронта горения по уже прогретому материалу в этой области. Затем фронт подходит к слабо прогретому материалу и замедляется, после чего опять идет постепенный прогрев материала впереди. Здесь

Рис. 4. Зависимость скорости фронта горения от толщины слоя порошка марки ПТМ пр. 6.

δ , мм: 1, 2 — 80 ÷ 125, 3 — > 315, 4 — < 50; подложка: ○ — металл, ● — асбоцемент.



надо отметить, что на характер пульсаций при слабовыраженном колебательном режиме значительное влияние могут оказывать малые отклонения по плотности и дисперсности поверхностного слоя, которые неизбежны в подготовленном к исследованию образце.

Несмотря на пульсационные режимы распространения фронта горения, средние скорости его распространения по всей базовой длине (240 см) для серии опытов отличались незначительно. Так на порошках ПТМ пр. 1, ПТХ 7-1 и ПТМ пр. 6 (последний помещали на асбоцементную подложку) разброс составлял не более 5% от среднего. Значительный разброс наблюдался только на порошке ПТМ пр. 6 ($h = 2 \div 4$ мм), помещенном на металлическую подложку (см. рис. 2). Так как порошок ПТМ пр. 6 имеет широкий дисперсный состав, а влияние подложки на величину V по отдельным узким фракциям не одинаково, то небольшие отклонения от однородности по дисперсному составу, неизбежные при приготовлении образцов, приводят к заметному разбросу в результатах экспериментов.

Для более детального исследования и для подтверждения высказанных предположений относительно плохой воспроизводимости результатов на тонких слоях порошка ПТМ пр. 6 проведены эксперименты на узких фракциях этого порошка. На рис. 4 представлены зависимости $V(h)$. С уменьшением дисперсности частиц теплопроводность слоя порошка уменьшается как за счет снижения лучистой составляющей коэффициента теплопроводности в порах [6], так и за счет понижения теплопроводности по каркасу (по частицам), так как увеличивается число переходных зон металл — окисная пленка одной частицы — окисная пленка другой частицы — металл на единицу длины. Действительно, как показано в [7], сильное торможение теплопроводности происходит в местах контактов частиц друг с другом и за счет окисных пленок на частицах, так как теплопроводность TiO_2 в несколько раз меньше, чем самого Ti при одних и тех же температурах [8]. Поэтому с уменьшением дисперсности частиц влияние подложки на V начинает сказываться при все более тонких слоях порошка.

Влияние высокотеплопроводящей подложки на V может играть двоякую роль. С одной стороны, перенос тепла по подложке из-под зоны горения вперед может приводить к ускорению фронта горения. С другой — часть тепла забирает подложка из зоны горения, что ведет в ней к снижению температуры, и следовательно, способствует замедлению фронта. Для крупнодисперсных порошков на металлической подложке характерно падение V с уменьшением h , которое сменяется возрастанием, затем V проходит через максимум и опять начинает уменьшаться (см. рис. 4). Подобное на асбоцементных подложках отсутствует. Очевидно, что с понижением h большое влияние начинает оказывать отвод тепла из зоны горения, причем из-за низкой теплопроводности порошка и еще значительной высоты слоя поверхность порошка перед фронтом горения за счет теплопередачи по подложке прогревается слабо. Однако при дальнейшем снижении h решающее влияние начинает оказывать прогрев порошка перед фронтом по подложке. И в области малых толщин слоя фактор прогрева порошка перед фронтом горения не компен-

сируется отводом тепла из зоны горения в подложку в силу малых количеств порошка на единицу поверхности подложки, что и ведет к падению V с уменьшением h . На мелкодисперсных порошках из-за их малой теплопроводности подложка начинает влиять на V только в области малых h , поэтому на кривой $V(h)$ экстремумы могут не наблюдаться (см. рис. 4, 4).

В опытах обнаружено увеличение V с уменьшением h в области больших толщин слоя, начиная с $h \approx 10$ до ~ 3 мм (см. рис. 4, 1, 2). На этот эффект не влияет подложка. Исследования зависимости распространения фронта горения от дисперсного состава порошка показали, что с увеличением δ величина V первоначально возрастает, а затем падает. Этот факт противоречит экспериментальным результатам, приведенным в [1—3], где получено, что с уменьшением δ скорость фронта однозначно возрастает. Причина получения таких результатов, на наш взгляд, заключается в следующем. С уменьшением δ повышается удельная поверхность порошка, но снижается пористость, что может привести к фильтрационным и диффузионным затруднениям подвода окислителя к порошку, находящемуся внутри слоя. При использовании быстрогорящих порошков титана (в данном случае порошков ПТМ пр. 6, у которых $V > 2$ см/с) затруднения с подводом окислителя в области малых размеров частиц играют более существенную роль, чем увеличение удельной поверхности, тогда как на медленногорящих порошках, которые использовались в [1—3], вероятно, реализуется обратная ситуация.

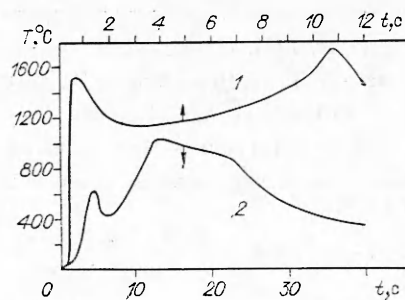
Интересно сравнить скорости распространения фронта горения по порошкам с их чувствительностью к тепловому воздействию. Для этого на всех исследуемых порошках определялась критическая температура воспламенения $T_{кр}$, т. е. температура, ниже которой воспламенения нет. Испытания проводились на установке, описанной в [9]. Образцы порошка насыпной плотности помещались в капсулу диаметром 6 и длиной 20 мм, выполненную из латунной сетки, и вводились в нагретую печь. Коэффициент теплоотдачи с поверхности образца в окружающую среду поддерживался равным $1,5 \cdot 10^{-3}$ кал/(см²·с·К). Значение $T_{кр}$ определялось с точностью $\pm 2,5$ °С. Испытания проводились в атмосфере воздуха.

Результаты испытаний на воспламеняемость приведены в таблице. Здесь же приведены V для порошков, помещенных на металлическую подложку при $h = 10$ мм. Видно, что значения V для различных марок T_i коррелируют с $T_{кр}$: чем выше $T_{кр}$, тем выше V . Этот результат хотя и интересен, но не может быть общим. Так, при разбавлении ПТХ 7-1 порошком SiO₂ с размером частиц 315—500 мкм и массовым содержанием его в смеси 40 % значение $T_{кр}$ возросло на 20 °С, тогда как величина V упала до 0,08 см/с. При исследовании различных фракций одной и той же марки порошка T_i получено, что с увеличением δ значения $T_{кр}$ и V в области малых δ сначала возрастают, затем существует область по дисперсности, где V практически не зависит от δ , хотя $T_{кр}$ при этом продолжает повышаться, и при больших размерах частиц $T_{кр}$ и V начинают уменьшаться. Такой неоднозначный характер зависимостей $T_{кр}(\delta)$ и $V(\delta)$, вероятно, связан с одновременным влиянием различных факторов. Например, с увеличением дисперсности улучшается массоподвод окислителя к частицам, что облегчает их окисление, но при этом снижается удельная поверхность и объемная плотность порошка, что приводит к падению скорости тепловыделения при окислении частиц.

На рис. 5 приведены типичные кривые зависимости температуры на поверхности порошка, фиксируемые термопарой, от времени при прохождении фронта горения. Видно, что как на медленно-, так и на быстрогорящих порошках структура фронта горения качественно остается неизменной. В начальный момент прохождения фронта температура резко поднимается, затем следует ее уменьшение и в конце зоны горения вновь наблюдается подъем с последующим снижением. Такое поведение температурной кривой можно связать с трехстадийным ха-

Рис. 5. Зависимость температуры от времени в центре поверхности порошка.

1 — ПТМ пр. 6, фракция 80 ± 125 мкм, $h = 2$ мм, асбоцементная подложка;
2 — ПТХ 7-1, $h = 3$ мм, металлическая подложка.



рактором распространения фронта горения по порошку Ti. Первая стадия — гетерогенное окисление Ti кислородом воздуха. В экспериментах виден резко выраженный по яркости передний край фронта с отсутствием на нем пламенного горения. После прогорания тонкого слоя верхних частиц наступает вторая стадия. Прогреваются внутренние слои порошка, и из титана начинает интенсивно выделяться водород, который частично или полностью отсекает кислород воздуха от поверхности порошка. При этом пламенное горение идет над поверхностью слоя.

Понижение температуры во второй стадии связано с тем, что интенсивное поглощение кислорода воздуха идет в газовой фазе, что ведет к увеличению теплоотвода с боковых поверхностей. При этом надо учесть, что выделение тепла при поглощении водородом одного моля кислорода с образованием H_2O более чем в 1,5 раза ниже, чем при окислении титана до TiO_2 [10]. После того как пламенное горение начинает затухать и кислород подходит к поверхности порошка, наступает третья стадия — вновь гетерогенное горение титана, что приводит вначале к возрастанию температуры, а затем (по мере выгорания материала в слое) к ее уменьшению.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о сложности процесса распространения фронта горения по поверхности металлических порошков. Показано, что скорость распространения фронта горения зависит от марки используемого порошка, его дисперсности, толщины слоя, материала подложки. На всех исследуемых порошках выявлены колебательные режимы распространения фронта, причем на быстрогорящих порошках обнаружены очаги разогревов, возникающих перед фронтом. Неожиданным оказалось то, что порошки с более высокой критической температурой воспламенения могут гореть с большими скоростями. Нетривиальной оказалась сама структура фронта горения, включающая в себя три стадии.

В результате проведенных экспериментов удалось выяснить некоторые закономерности поверхностного горения металлических порошков, дающие представление о развитии этого процесса. Полученные результаты могут быть также полезны и для построения точных теоретических моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А. В., Земский Г. Т. // Горение и проблемы тушения пожаров // Тез. VI Всесоюз. науч.-практ. конф., ВНИИПО, 1979.— М., 1979.
2. Попов А. В., Земский Г. Т. // Проблемы взрывоопасности технологических процессов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф., Северодонецк, 1980.— Черкассы: НИИТЭХИМ, 1980.
3. Бабайцев И. В., Попов А. В. // Пожаровзрывобезопасность производственных процессов в черной металлургии // Материалы I Всесоюз. науч. конф., Москва, 1981.— М.: МИСиС, 1981.— Ч. 1.
4. Бахман Н. Н. ФГВ, 1987, 23, 2.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов.— М.: Мир, 1969.
6. Дульнев Г. Н., Заригняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.— Л.: Энергия, 1974.
7. Груздев В. А., Коваленко Ю. А.— Новосибирск, 1988.— (Препр./СО АН СССР. ИТФ; № 187—88).

8. Теплопроводность твердых тел: Справочник/Под ред. А. С. Охотина.— М.: Энергоатомиздат, 1984.
9. Афанасьева Л. Ф., Черненко Е. В., Розенбанд В. И. // Проблемы технологического горения/Под ред. А. Г. Мержанова // Химия, технология, свойства и применение продуктов горения.— Черноголовка, 1981.— Т. II.
10. Физико-химические свойства окислов/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Metallургия, 1978.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 16/VI 1989

УДК 662.629.536.46

С. Н. ЧЕРЕПНИН, В. П. ДАШЕВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЗАЦИЮ СОПЛА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Эксперименты проводились на модельной установке, имитирующей реальную камеру сгорания энергетического агрегата и состоящей из металлической трубы диаметром $d = 40$, толщиной стенки 5 и длиной 300 мм. С одного конца в трубу запрессовано коническое сопло с диаметром критического сечения 10 мм, а с другого находится блок стабилизации факела: несколько керамических дисков с отверстиями диаметром 1,5 мм по четырем радиусам. Вдоль оси камеры со стороны переднего днища, выполненного из асбеста, введена керамическая трубка ($d = 8$ мм), внутри которой располагается стальной электрод с $d = 3$ мм с отполированным шариком на конце ($d = 6$ мм). Вторым электродом служил корпус камеры.

Поперечное электрическое поле накладывалось на область подготовки (3—12 мм от форсуночного блока). Центральный электрод через керамическую трубку обдувался потоком вторичного воздуха, чтобы предотвратить чрезмерный разогрев последней и исключить утечку заряда с нее на заземленный корпус. Расход вторичного воздуха подбирался так, чтобы суммарный коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,5 \div 1,3$. В промежутке между передним днищем и стабилизатором пламени (смеситель) в корпусе камеры располагались штуцера для ввода горючего (пропан-бутан) и воздуха. Принципиальная схема приготовления и подачи горючей смеси в камеру приведена в [1].

Расстояние между фронтом пламени и центральным электродом изменялось посредством перемещения последнего по оси камеры внутри керамической трубки. Между центральным электродом и заземленным корпусом камеры горения создавалось электрическое поле путем подачи на центральный электрод постоянного напряжения от высоковольтной установки УВ-50-50.

Измерялись температуры в камере сгорания и на выходе из сопла, ток в высоковольтной цепи, фиксировалось изменение цвета, формы и других параметров факела догорания в зависимости от напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке. Максимальный эффект воздействия электрического поля на горение в камере достигался в случае, когда электрод находился в области подготовки вблизи фронта пламени. Отмечено увеличение температуры в камере при различных α (в некоторых случаях на 200 °С), что свидетельствует о более полном сжигании топлива. Косвенно этот вывод подтверждает поведение факела догорания на сопле камеры при наложении электрического поля, когда