

УДК 536.46:533.6; 621.4.001

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Лецевич В.В., Пенязков О.Г.

*Институт тепло – и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь*

Мелкодисперсные частицы металлов нашли широкое применение в различных областях аэрокосмической промышленности и энергетике в качестве каталитических добавок, улучшающих эффективность сгорания обычных топлив и подавляющих образование вредных веществ в энергетических установках [1-4]. С другой стороны производство и использование мелкодисперсных порошков всегда сопряжено с опасностью их самовоспламенения и распространением горения, особенно в активной окислительной среде, такой как нагретый кислород при высоком давлении. Моделирование данных процессов для прогнозирования их развития и предотвращения является комплексной задачей, требующей рассмотрения, как кинетических процессов окисления отдельных частиц и фазовых превращений, так и процессов. Поэтому для построения и проверки адекватности теоретических моделей необходимы исходные данные, такие как критические параметры газовой среды, при которых происходит самовоспламенение, их зависимость от материала и размера частиц. В настоящей работе экспериментально была получена часть информации, касающейся критических условий и характерных времен самовоспламенения микрочастиц железа в среде сжатого кислорода, а также данные о динамике изменения температуры, развивающейся при горении.

Параметры высокотемпературной окислительной газовой среды были созданы при помощи установки быстрого сжатия, что позволило точно задавать и контролировать их. Эксперименты проводились при конечных температурах кислорода в тестовой камере 500–1100 К и давлениях 0.5–28 МПа. Микропорошки железа с размерами частиц от 1 до 125 мкм помещались в специальный керамический тигель, установленный в камере установки быстрого сжатия. Масса образца во всех экспериментах была 0,05 г. Изучались два мелкодисперсных порошка железа и три порошка, разделенные с помощью сит с размерами ячеек 45, 56, 63, 80 и 125 мкм. Гранулометрический анализ, проведенный с помощью сертифицированного сканера изображения, показал, что основная фракция использованных в работе порошков состоит из частиц 1–3, 1–5, 20–40, 60–90 и 100–140 мкм соответственно (табл. 1).

В ходе экспериментов регистрировалось изменение давления в тестовой камере при быстром сжатии кислорода с помощью пьезоэлектрического датчика Kistler 6031U18. Регистрация светового излучения осуществлялась с помощью двух фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), соединенных при помощи сдвоенного оптоволоконного кабеля с кварцевым окном диаметром 5 мм, установленным в цилиндрической стенке камеры. Перед фотокатодом одного из ФЭУ был установлен нейтральный светофильтр (оптическая плотность $D = 3.74$), что по-

зволило одновременно регистрировать слабое свечение при локальном самовоспламенении отдельных частиц и интенсивное свечение при горении всего образца. Температура кислорода в конце такта сжатия рассчитывалась по уравнению адиабатического сжатия, используя измеренное изменение давления и начальную температуру, с учетом предложенных в работе [5] уравнения состояния для реального газа и зависимости теплоемкости от температуры.

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа порошков железа

Порошок	Диапазон размеров (min–max), мкм	Основная фракция		Средний размер	
		по количеству частиц (горизонтальная/вертикальная проекция), мкм	по массе, мкм	по количеству частиц (длина/ширина), мкм	по массе, мкм
Мелкодисперсные порошки железа	0,2–9,2	1–3/1–3	2–4	2,59/2,16	3,4
	0,2–16,4	1–5/1–3	4–5	4,01/3,08	4,7
Порошки, разделенные с помощью сит с размером ячеек, мкм					
45	9,0–98,1	20–40/30–40	30–60	42,92/30,56	43,8
56 и 63	6,7–180,3	60–90/70–90	70–90	82,76/59,01	80,6
80 и 125	32,8–268,1	100–140/100–110	130–160	155,48/114,8	140,2

Критические условия самовоспламенения микропорошков железа были определены в виде зависимости давления кислорода в конце такта сжатия от температуры, при которой наблюдалось воспламенение отдельных частиц с последующим развитием горения всего образца (рис. 1). Параметры газовой фазы, при которых наблюдалось самовоспламенение частиц железа нанесены зачерненными символами, незачерненными отмечены условия, при которых воспламенение не было зарегистрировано. Для наглядности точки, соответствующие минимальным (критическим) параметрам самовоспламенения, соединены линиями. Установлено, что порошок железа, состоящий из частиц размером до сотен микрометров, способен легко самовоспламениться в кислородной среде с температурой ниже температуры плавления железа. Причем, самовоспламенение порошка микрочастиц железа сильно зависит как от давления, так и от температуры кислорода. Характер этой зависимости существенно изменяется с уменьшением размера частиц. Так, порошок, состоящий из частиц размером 1–3 мкм, воспламеняется при температуре кислорода ниже 620 К и давлении выше 10 МПа.

Кроме информации, касающейся условий самовоспламенения частиц железа в окислительной среде, для ряда практических приложений необходимы данные о характерных временах таких процессов. Воспламенение порошка, состоящего из частиц различного размера, представляет собой случайный процесс. Как обнаружено, мелкие частицы способны воспламениться при более низких температурах и давлениях кислорода, поэтому следует ожидать, что первыми будут воспламеняться самые мелкие частицы в порошке. Возможность и время

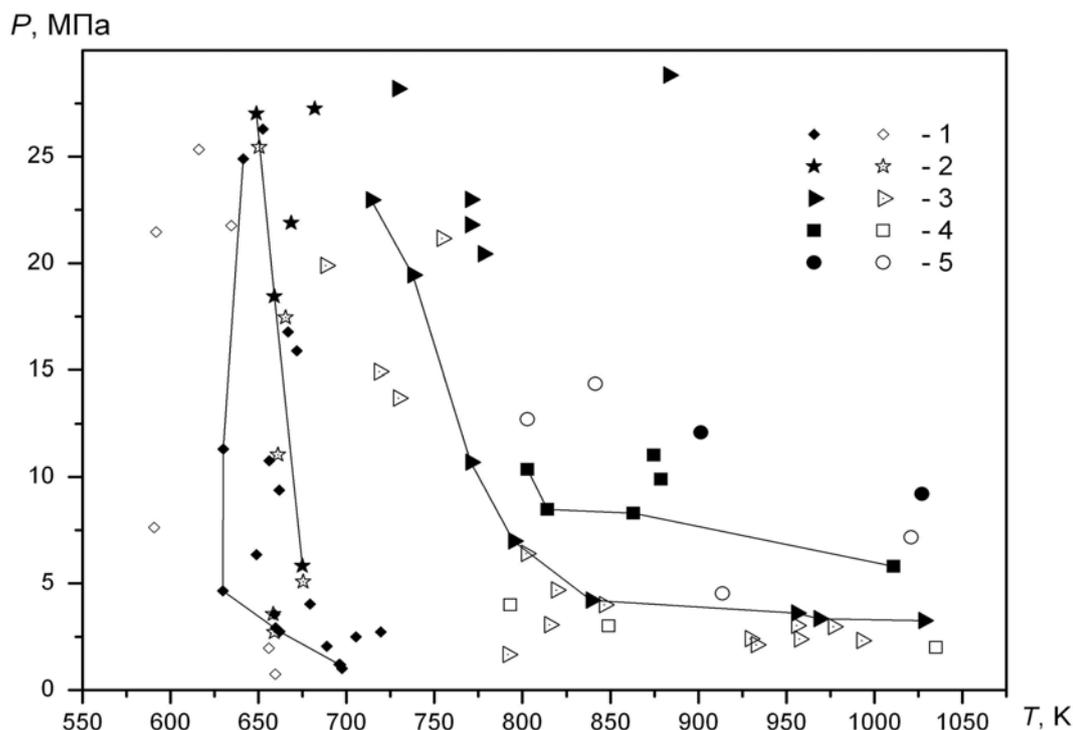


Рис. 1. Давление и температура кислорода при наличии (зачерненные символы) и отсутствии (незачерненные символы) самовоспламенения порошков железа. Размеры частиц основной фракции: 1 – 1–3 мкм; 2 – 1–5; 3 – 20–40; 4 – 60–90; 5 – 100–140

воспламенения всего порошка будут зависеть от количества этих более мелких частиц, а также от условий теплоотвода из зоны реакции. Так как условия теплоотвода в камере сгорания установки быстрого сжатия всегда примерно одинаковы, следует ожидать повторяемости времени воспламенения порошка и, как следствие, возможности получения зависимости длительности индукционного периода от температуры и давления кислорода. Для проверки этого предположения были собраны экспериментальные данные по каждому порошку железа примерно для одинаковых давлений кислорода. Путем обработки сигнала фотоэлектронного умножителя, с установленным перед фотокатодом нейтральным фильтром, были измерены интервалы времени от окончания такта сжатия до появления свечения определенной интенсивности в камере. Результаты данных измерений представлены на рис 2 в виде зависимости логарифма измеренного времени задержки самовоспламенения от обратной температуры кислорода. Как и ожидалось, время воспламенения сильно зависит от размера частиц в порошке, а также от температуры и давления кислорода. Линиями на рис. 2 представлены линейные аппроксимации результатов измерений для порошков 20–40 и 1–3 мкм, полученных для различных диапазонов давлений кислорода. Поскольку угол наклона линий для каждого порошка примерно одинаков, влияние давления кислорода на время воспламенения порошка железа можно примерно найти с помощью сдвига линии вдоль оси температур на определенную величину. Данные расчеты позволяют грубо прогнозировать время воспламенения порошка для других начальных условий.

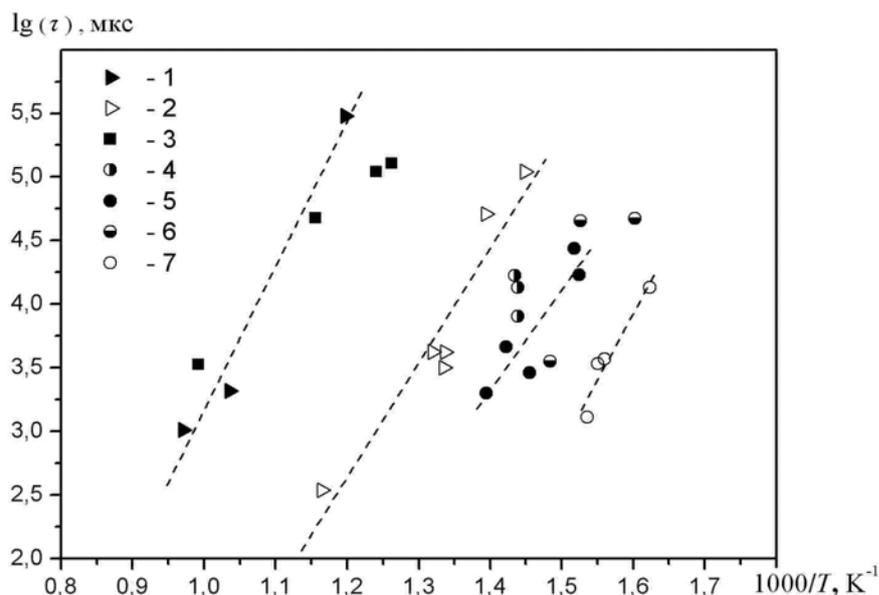


Рис. 2. Зависимость времени самовоспламенения порошков железа от температуры и давления кислорода. Точки – экспериментальные данные для порошков: 1 – 20–40 мкм при давлении 3,2–4,2 МПа, 2 – 20–40 мкм при 19,4–28,8 МПа, 3 – 60–90 мкм при 5,8–10,4 МПа, 4 – 1–3 мкм при 1–1,2 МПа, 5 – 1–3 мкм при 2–2,9 МПа, 6 – 1–3 мкм при 3,5–4,7 МПа, 7 – 1–3 мкм при 6,3–11,3 МПа; штриховые линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных для порошка 20–40 мкм (точки 1 и 2) и для порошка 1–3 мкм (точки 5 и 7)

Для оценки возможных последствий, вызванных спонтанным воспламенением частиц железа в кислороде, необходимо также иметь представление о температуре, которая может развиваться при сгорании порошка. Для получения данной информации применялся фотоэмиссионный пирометр, подсоединяющийся к одной из ветвей оптоволоконного кабеля. Использованный фотоэмиссионный метод основан на анализе распределения фотоэлектронов по энергиям и позволяет регистрировать изменение температуры с временным разрешением до 1 мкс. Суть данного метода подробно описана в [6]. Правомерность применения данного метода была доказана параллельным наблюдением за спектром излучения с помощью спектрометра S150A-IV. Зарегистрированное сплошное распределение интенсивности излучения по длинам волн в диапазоне 300–600 нм аналогично спектру излучения нагретого тела. Это дало возможность использовать для измерения температуры горящих частиц предварительно выполненную калибровку прибора с помощью температурных ламп. Измеренная пирометром максимальная температура хорошо согласуется с цветовой температурой, вычисленной полицветовым методом [7, 8] по спектру излучения. Преимущество фотоэмиссионного метода заключается в возможности регистрации динамики изменения температуры при быстропротекающих процессах. На рис. 3 представлены результаты измерения давления кислорода в камере УБС, сигналы ФЭУ и фотоэмиссионного пирометра, а также измеренная температура горящего порошка размером 1–3 мкм. Рассчитанная температура кислорода в конце такта сжатия для этого эксперимента составила 620 К. При температурах сжатия вы-

ше 600 К в камере УБС всегда наблюдалось слабое свечение, которое не связано с воспламенением железа, а объясняется возгоранием посторонней пыли, образующейся вследствие трения уплотняющих колец поршня о стенки цилиндра. Фотоэмиссионный метод позволил зарегистрировать подъем температуры (от 2450 ± 50 К до 3100 ± 50 К) практически сразу после воспламенения железного порошка, после чего температура спадает до 1850 ± 50 К, что примерно соответствует температуре плавления железа и оксида FeO. В других экспериментах максимальная температура также не превышала порог 3100 К. На наш взгляд, это связано с процессами испарения железа и сублимации оксида FeO, которые начинаются при близкой к указанной температуре и тем самым ограничивают дальнейший рост температуры горящих частиц.

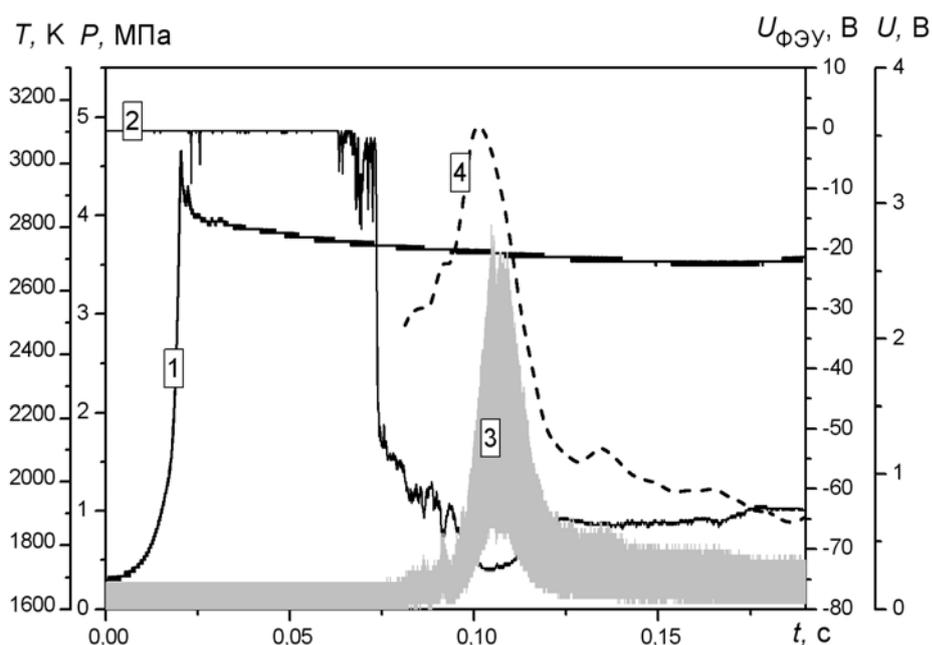


Рис. 3. Динамика изменения давления кислорода в камере УБС (1), сигналы ФЭУ (2) и фотоэмиссионного пирометра (3), а также рассчитанная температура, развивающаяся в камере при горении порошка 1–3 мкм (4)

Заключение. Таким образом, в ходе исследования были определены критические условия, при которых может происходить самовоспламенение микропорошков железа. Установлено, что порошок железа, состоящий из частиц размером до сотен микрометров, способен легко самовоспламениться в кислородной среде с температурой ниже температуры плавления железа. С увеличением давления среды температура самовоспламенения существенно снижается. Кроме того, была измерена длительность индукционного периода процесса самовоспламенения для каждого из порошков при различных давлениях и температурах кислорода. Измерения температуры, развивающейся при горении порошков, показали, что максимальная температура ограничена, по всей видимости, температурами кипения железа и разложения оксидов. Полученная экспериментальная информация важна для оценки безопасности технологических процессов, при которых могут образовываться мелкодисперсные частицы железа, и производств, использующих кислород высокого давления.

Работа выполнена в рамках контракта с компанией “Air Liquid” (Франция), программы “Нанотехнология - СГ” и при поддержке Международной федерации ученых (WFS, Швейцария).

Обозначения

P – давление, T – температура, τ – время задержки самовоспламенения (время индукции), t – время, $U_{\text{ФЭУ}}$ – амплитуда сигнала ФЭУ, U – амплитуда сигнала пирометра.

Литература

1. Allen C.M., Lee T. Energetic-nanoparticle enhanced combustion of liquid fuels in a rapid compression machine // Proc. 47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition. 2009. AIAA 2009-227.
2. Trunov M.A., Schoenitz M., Dreizin E.L. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2005. Vol. 30. Pp. 36–43.
3. Lissianski V.V., Maly P.M., Zamansky V.M., Gardiner W.C. Utilization of iron additives for advanced control of NO_x emissions from stationary combustion sources // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 20, No.15. Pp. 3287–3293.
4. Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Полетаев Н.И., Фролко А.В., Альтман И.С. Синтез нанооксидов в двухфазных ламинарных пламенах // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 24–34.
5. Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С. Свойства реальных газов – н-алканов, O_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 в условиях эксплуатации дизельного двигателя. Ж. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009, Том 4, № 3, с. 56-105
6. Baranyshyn Y.A., Belaziorava L.I., Kasparov K.N., Penyazkov O.G. Photoemission measurements of soot particles temperature at pyrolysis of ethylene // Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere. 2009. Moscow: Torus Press Ltd. Pp. 87–93.
7. Ryabinin Yu.N., Sobolev N.N., Markevich A.M., Tamm I.I. Optical properties of gases at ultra high pressures // JETP. 1952. Vol. 23, No 5. Pp. 564–575.
8. Альтман И.С. Об определении температуры частиц по спектру излучения // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 1. С. 75–77.