

Д. А. Ягодников, А. В. Воронцов, В. М. Мальцев,  
В. А. Селезнев

## О ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ПЛАМЕНИ В АЭРОВЗВЕСИ АЛЮМИНИЯ

Приводятся результаты экспериментально-теоретических исследований влияния микрокапсулирования частиц на основные эксплуатационные характеристики и закономерности воспламенения и горения аэровзвеси алюминия. Установлено, что микрокапсулирование позволяет увеличить реакционную способность аэровзвеси, снизить содержание в продуктах сгорания конденсированной фазы при сохранении исходной дисперсности частиц и энергетических характеристик алюминиево-воздушной смеси.

Порошкообразный алюминий (ПА) широко применяется в различных технологических процессах, причем в зависимости от их особенностей требования к исходному ПА могут существенно отличаться. В настоящее время микрокапсулирование частиц — одно из наиболее перспективных методов получения порошкообразных материалов с требуемыми параметрами. Цель работы — анализ влияния микрокапсулирования на основные эксплуатационные характеристики и закономерности воспламенения и горения аэровзвеси частиц ПА.

Проведенные ранее исследования показали, что наилучшими характеристиками обладают покрытия, полученные хемосорбцией и полимеризацией органических соединений на поверхности частиц [1]. При выборе состава и типа покрытия принималось во внимание, что оно должно обладать термостойкостью, гидрофобностью и содержать в продуктах пиролиза химически активные соединения фтора. В наибольшей степени перечисленным требованиям отвечают фторсодержащие органические соединения. В качестве исходного продукта использовался порошкообразный алюминий марки АСД-4, дисперсный состав которого иллюстрируется на рис. 1 функциями плотности распределения вероятности  $\gamma$  количества и объема частиц.

Для выявления наилучшего типа покрытия исследуется ПА, микрокапсулированный различными химическими соединениями. Причем доля покрытия не превышает 4% массы исходного ПА. Для удобства анализа представленные результаты введем следующие условные обозначения: А1 — АСД-4, исходный ПА, А2 —  $\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{H}]_4$ , А3 —  $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$ , А4 —  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{Si}[\text{OCH}_2 \cdot (\text{CF}_2-\text{CF}_2)_2\text{H}]_2$ , А5 — полиметилфторакрилат (ПМФА), А6 — полиметилметакрилат (ПММА). Особенности структуры полимеризации, а также теплофизические свойства указанных соединений и продуктов их разложения (деструкции) подробно изложены в работе [2].

Одна из основных характеристик порошкообразных материалов — дисперсный состав. Поскольку в данной работе исследуются микрокапсулированный ПА с полидисперсным распределением, то в качестве базовых геометрических характеристик используются среднестатистические диаметры: среднесчетный  $d_{10}$ , среднеобъемный  $d_{30}$ , диаметр Заутера  $d_{32}$ , среднемассовый  $d_{43}$  [3]. Для определения влияния микрокапсулирования на фракционный состав различных партий модифицированного порошкообразного А1 последний подвергался дисперсному анализу, проведенному счетным способом на оптическом микроскопе. Из представленных в табл. 1 данных видно, что для всех видов модифицированного ПА средние размеры частиц практически не изменились. Так как на практике размер частиц

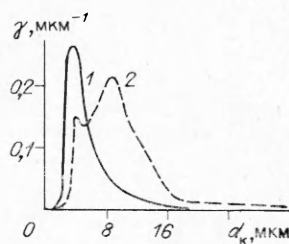


Рис. 1. Функции плотности распределения количества (1) и объема (2) частиц.

Таблица 1

Тип покрытия	$d_{ij}$ , мкм			
	$d_{10}$	$d_{30}$	$d_{50}$	$d_{90}$
A1	4,3	5,6	7,3	8,5
A3	4,2	5,2	6,4	7,6
A4	5,2	6,1	7,2	8,2
A5	4,5	5,4	6,4	7,3
A6	4,4	5,7	7,4	8,8

является определяющим параметром различных технологических процессов, то сохранение начальной дисперсности ПА можно считать благоприятным фактором.

В качестве параметра, характеризующего интенсивность процессов воспламенения и горения исследуемых порошков, используется значение скорости распространения фронта пламени  $W_f$  по аэровзвеси частиц ПА. Экспериментальные исследования проводились при атмосферном давлении на установке, подробное описание которой представлено в работе [4]. Методика проведения эксперимента заключается в следующем. В вертикально расположенный цилиндрический рабочий участок, длина которого 1 м, диаметр 0,088 м, непрерывно сверху распыляется порошок А1. Конструкция узла распыления обеспечивает равномерную концентрацию ПА в рабочем участке, что подтверждено результатами специального прободобора. Частицы А1 под действием силы тяжести оседают. Для определения скорости оседания используются лампы подсветки и фотоспротивления, расположенные попарно напротив друг друга. Когда аэровзвесь полностью заполнит рабочий участок, подается команда на воспламенение, которое инициируется у открытого конца участка электрической дугой, образующейся между угольными электродами. Пламя распространяется равномерно вверх от открытого конца к закрытому, а продукты сгорания отводятся в ресивер, благодаря чему давление в рабочем участке остается постоянным.

В этом случае имеет место ламинарный режим распространения фронта, скорость которого определяется по регистрируемым интервалам времени между сигналами фотоспротивлений, установленных в специальных окнах с шагом 100 мм по длине рабочего участка. Тогда скорость распространения фронта пламени по неподвижному ПА вычисляется суммированием значений скоростей оседания аэровзвеси (0,8—0,9 м/с) и распространения фронта относительно рабочего участка. Систематическая погрешность определения  $W_f$  составляет 10,2%. Соотношение компонентов, характеризуемое коэффициентом избытка окислителя  $\alpha$ , поддерживалось равным 0,25. Выбор данного значения  $\alpha$  обусловлен тем, что на практике достаточно часто используют именно переобогащенные аэровзвеси частиц ПА. Кроме того, данная величина  $\alpha$  представляет интерес при прогнозировании взрыво- и пожароопасных ситуаций.

Проведенные исследования показали, что микрокапсулирование частиц ПА позволяет увеличить значение  $W_f$  в 1,5—2 раза (рис. 2). Причем рост реакционной способности тем больше, чем выше мольная доля фтора в покрытии  $g_F$  (рис. 3). Максимальный эффект наблюдается при микрокапсулировании алюминиевых частиц ПМФА.

Улучшение воспламеняемости ПА, покрытого фторсодержащими органическими соединениями, объясняется, по нашему мнению, следующими причинами. На начальной стадии нагрева капсулированных частиц (до температур  $T = 700 \div 900$  К) термостойкое покрытие предохраняет А1 от окисления, и толщина оксидной пленки на поверхности частицы не изменяется. В результате после разложения покрытия диффузионное сопротивление поверхностной пленки  $Al_2O_3$  оказывается меньшим, чем у частиц исходного ПА [5]. Кроме того, при  $T > 700$  К процесс разложе-

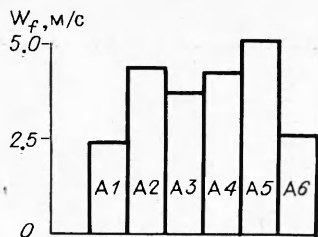


Рис. 2. Скорость распространения ФП по аэровзвеси модифицированного ПА;  $\alpha = 0,25$ .

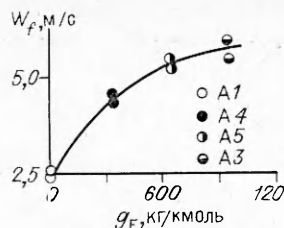


Рис. 3. Зависимость  $W_f$  от мольного содержания фтора в покрытии;  $\alpha = 0,25$ .

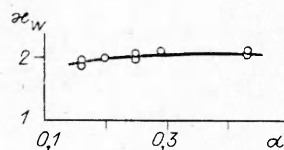


Рис. 4. Зависимость  $\alpha_w$  от коэффициента избытка окислителя.

ния органического покрытия может сопровождаться выделением атомарного фтора. В этом случае имеет место экзотермическая реакция взаимодействия алюминия с фтором  $Al + 3F \rightarrow AlF_3 + 56 \text{ МДж/кг}$ , что интенсифицирует процесс суммарного тепловыделения и приводит к увеличению скорости нагрева частиц<sup>1</sup>. Причем образующийся трифторид алюминия способствует нарушению сплошности оксидной пленки  $Al_2O_3$ . Учитывая все эти факторы, можно заключить, что нанесение фторсодержащих покрытий приводит к снижению периода индукции воспламенения частиц ПА и росту его реакционной способности, что и обуславливает в итоге ускорение распространения фронта пламени.

Отметим, что для аэровзвеси частиц алюминия, покрытых ПММА, значение  $W_f$  практически не изменилось. Поскольку ПММА не содержит в своем составе фтора, то полученный результат подтверждает определяющее влияние на увеличение реакционной способности микрокапсулированного фторсодержащими соединениями ПА реакции взаимодействия фтора с алюминием.

Исследовано влияние коэффициента избытка окислителя на эффективность модифицирования, оцениваемую по относительному увеличению скорости распространения фронта пламени  $\alpha_w$ . Причем под  $\alpha_w$  будем понимать отношение  $W_f/W_f^0$ , где  $W_f^0$  — скорость распространения фронта по аэровзвеси частиц исходного ПА. Как видно из рис. 4, эффективность модифицирования практически не зависит от  $\alpha$ . Это связано с тем, что при изменении  $\alpha$  пропорционально меняется суммарное содержание фтора в аэродисперсной системе, однако его массовая концентрация по отношению к ПА остается постоянной.

С точки зрения оптимизации параметров и оценки эффективности различных технологических процессов, представляет интерес анализ влияния модификаторов на характеристики горения ПА. С этой целью проведен комплекс термодинамических расчетов по специализированной программе, позволяющей определять равновесные параметры многокомпонентных гетерогенных систем [7]. В качестве критериев сравнения различных модифицированных порошков Al используются термодинамическая температура горения  $T^*$  и относительное массовое содержание в продуктах сгорания конденсированной фазы (к-фазы)  $z_k$ . Данные табл. 2 свидетельствуют, что для всех рассмотренных партий модифицированного ПА при увеличении массовой доли покрытия  $z_p$  до 6% значение  $T^*$  уменьшается на 0,4—0,6%. Это происходит вследствие того, что в системе модифицированный алюминий — воздух за счет материала покрытия уменьшается доля Al.

Поскольку расчеты проведены для переобогащенной аэродисперсной системы ( $\alpha = 0,25$ ), то процесс горения характеризуется образованием в конденсированном состоянии как оксида, так и нитрида алюминия, причем для исходного ПА их массовые концентрации в к-фазе соответственно равны 0,031 и 0,183. Достаточно большое содержание нитрида обусловлено тем, что при данных условиях азот не инертен по отношению

<sup>1</sup> Данное положение согласуется с результатами работы [6], где исследовалось влияние фтора на процессы воспламенения и горения ПА.

Т а б л и ц а 2

$z_p$	$T^*$ , К для					$z_k$ для				
	A2	A3	A4	A5	A6	A2	A3	A4	A5	A6
0	2540	—	—	—	—	0,214	—	—	—	—
0,02	2536	2536	2536	2536	2534	0,196	0,197	0,198	0,197	0,219
0,04	2532	2532	2531	2532	2528	0,178	0,181	0,182	0,181	0,224
0,06	2528	2528	2527	2528	2522	0,160	0,165	0,166	0,164	0,227

к алюминию, и реакция азотирования оказывает существенное влияние на горение. В работах [8, 9] приведены результаты, экспериментально подтверждающие возможность образования конденсированного AlN при горении переобогащенных аэрозвесей.

Установлено, что для капсулированного фторполимерами ПА содержание к-фазы уменьшается на 2, 3—25 %. Причем во всех случаях соотношение между массовыми концентрациями конденсированного нитрида и оксида алюминия практически не изменяется. В некоторых технологических устройствах, например в промышленных горелках, наличие в продуктах сгорания к-фазы приводит, во-первых, к снижению энергетических характеристик и, во-вторых, ухудшает экологические показатели производства. В связи с этим обнаруженный эффект позволяет улучшить эксплуатационные характеристики ПА. В случае использования покрытия на основе ПММА содержание к-фазы, наоборот, увеличивается на 2—6 %. Это связано с тем, что состав данного модификатора беден окислительными элементами (молярная доля 32 %) и богат горючими. В связи с этим уменьшается значение  $\alpha$ , и химическое равновесие в системе сдвигается в сторону увеличения образования к-фазы.

Таким образом, микрокапсулирование фторсодержащими органическими соединениями (при сохранении исходной дисперсности) ПА позволяет увеличить его реакционную способность в 1,5—2 раза за счет снижения периода индукции воспламенения, связанного с сохранением толщины оксидной пленки на капсулированной частице алюминия в начальный период прогрева и увеличением тепловыделения в процессе воспламенения. Анализ результатов термодинамических расчетов позволяет заключить, что микрокапсулирование частиц ПА практически не изменяет энергетических характеристик алюминиево-воздушной смеси и позволяет снизить содержание в продуктах сгорания к-фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солодовник И. Д. Микрокапсулирование.— М.: Химия, 1980.
2. Фторполимеры/Под ред. И. Л. Киуянца, В. А. Пономаренко.— М.: Мир, 1975.
3. Буланов В. Я., Кватер Л. И., Долгаль Т. В. и др. Диагностика металлических порошков.— М.: Наука, 1983.
4. Кудрявцев В. М., Сухов А. В., Воронцовский А. В. и др. Исследование высокотемпературных двухфазных потоков // Высокотемпературные газовые потоки, их получение и диагностика.— Харьков, 1983.— Вып. 3.— С. 79.
5. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
6. Колпакова Т. И., Глухов В. И. Исследование низкотемпературного окисления алюминия // Физика аэродисперсных систем.— Киев, 1977.— Вып. 16.— С. 60.
7. Метод универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем/Под ред. Г. В. Синая: Тр. МВТУ № 268.— М., 1978.
8. Алексеев А. Г., Судакова И. В., Циделко Т. И. Экспериментальное исследование динамики взаимодействия кислорода с металлами при взрывах аэрозвесей металлических порошков // Физика аэродисперсных систем.— Киев, 1986.— Вып. 30.— С. 20.
9. Ягодников Д. А., Сухов А. В., Малинин В. И. и др. Роль реакции азотирования в распространении пламени по переобогащенным металловоздушным смесям // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение.— 1990.— № 1.— С. 121.

г. Москва

Поступила в редакцию 21/III 1991,  
после доработки — 8/VIII 1991