

В. В. Горбунов, В. М. Рогожников

О ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С КАРБОНАТАМИ  
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

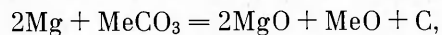
Возможность использования карбонатов в качестве пиротехнических окислителей в смесях с высококалорийными металлами (Mg, Al) обоснована термодинамическими расчетами [1, 2]. Экспериментально горение смесей магния с карбонатами некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов изучалось при атмосферном [2] и возрастающем давлении [3]. Анализ газообразных продуктов горения показал [3], что полнота окисления магния при горении стехиометрических смесей его с карбонатами натрия или кальция была не менее 93 % (по массе).

В работе [4] получены зависимости массовой скорости горения  $u_m$  от давления  $p$  для смесей Mg с карбонатами Li, Na, K, Mg или Ca. Значения  $u_m$  увеличивались с повышением  $p$  от 0,1 до 3 МПа, а затем оставались постоянными или слабо возрастали вплоть до  $p \approx 10$  МПа. В соответствии с увеличением расчетных теплот горения смесей  $Q$   $u_m$  росла в ряду  $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ . Наоборот, значение  $u_m$  смеси Mg с  $CaCO_3$  было выше, чем с  $MgCO_3$ , хотя величина  $Q$  у последней несколько больше. Зависимость  $u_m(p)$  для  $Mg + CaCO_3$  имела сложный характер: при  $p \approx 3$  МПа наблюдался максимум  $u_m$ .

В настоящей работе проведено более полное исследование горения смесей магния с карбонатами щелочно-земельных металлов. Определены скорости горения стехиометрических смесей при  $p = 0,1 \div 10$  МПа, и для карбонатов магния и бария изучено влияние содержания Mg в смеси на скорость ее горения при  $p = 6$  МПа.

Для приготовления смесей использовались порошки магния со средним размером частиц 35 мкм, массовым содержанием активного металла 98,6 и карбонатов марки ХЧ в виде фракции, прошедшей через сито с размером ячеек 63 мкм. Навеску смеси ( $\sim 2$  г) помещали в трубочку из органического стекла внутренним диаметром 10 мм и уплотняли под давлением 200 МПа до относительной плотности 0,65–0,75. В качестве промежуточного воспламенителя применялась пиротехническая смесь  $Mg/Na_2SO_4$  40/60 % ( $\sim 0,1$  г), воспламенявшаяся от электроспираль. Постоянное давление создавалось сжатым азотом, скорость горения измерялась фоторегистратором.

Результаты расчетов и опытов по горению смесей магния с карбонатами щелочно-земельных металлов приведены в таблице. Стехиометрическое содержание магния в смесях  $g$  рассчитывали по брутто-уравнению реакции горения



где Me — Mg, Ca, Sr или Ba. Это же уравнение использовалось для расчета теплот и температур горения смесей.

Окислитель	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль [5]	$T_{разл}$ , К ( $p_{CO_2} = 0,1$ МПа)	$g$ , %	$Q$ , кДж/г	$T_f$ , К	$u_m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с) при $p$ , МПа	
						3	10
MgCO <sub>3</sub>	—1095,8	923	36,6	5,35	3100	0,50	0,40
CaCO <sub>3</sub>	—1207,1	1153	32,7	4,22	2800	0,75	0,47
SrCO <sub>3</sub>	—1220,0	1473	24,8	2,93	2700	2,25	1,30
BaCO <sub>3</sub>	—1216,3	1623	19,8	2,20	2300	3,12	1,70

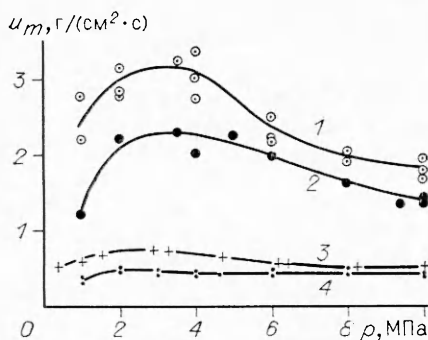


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения стехиометрических смесей магния с карбонатами бария (1), стронция (2), кальция (3) и магния (4).

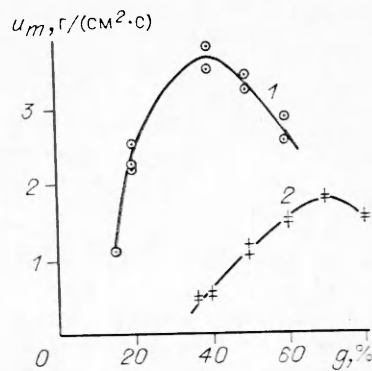


Рис. 2. Влияние содержания магния на скорость горения его смесей с карбонатами бария (1) и магния (2) при  $p = 6$  МПа.

Скорость горения изученных смесей уменьшалась в ряду карбонатов Ba, Sr, Ca, Mg (рис. 1), т. е. противоположно росту  $Q$  и температуры горения  $T_r$ . Зависимость  $u_m(p)$  характеризуется наличием максимума при  $p \approx 3$  МПа. При  $p = 6 \div 10$  МПа значение  $u_m$  слабо уменьшается ( $Mg + BaCO_3$  и  $Mg + SrCO_3$ ) или практически не зависит от  $p$  ( $Mg + CaCO_3$  и  $Mg + MgCO_3$ ). У смесей Mg с карбонатами Ba, Sr и Ca отношение максимального  $u_m$  к ее значению при  $p = 10$  МПа равно 1,8—1,6.

Опыты по влиянию содержания магния на скорость горения его смесей с карбонатами Ba и Mg при  $p = 6$  МПа (рис. 2) показали, что, как и у других смесей высококалорийных металлов с неорганическими окислителями [1],  $u_m$  растет при увеличении  $g$  сверх стехиометрического. Смесей  $Mg + BaCO_3$  и  $Mg + MgCO_3$  имеют наибольшую скорость при  $g = 40$  и  $70$  % соответственно.

Наблюдавшиеся различия значений  $u_m$  и зависимостей  $u_m(p)$  и  $u_m(g)$ , по-видимому, связаны с физико-химическими свойствами применявшихся карбонатов. Согласно [6, 7], карбонаты щелочно-земельных металлов разлагаются на оксид металла и диоксид углерода без плавления, и только при высоких давлениях  $CO_2$  (6 МПа) наблюдается плавление карбонатов бария (2013 К) и стронция (1770 К). В качестве характеристики термической устойчивости карбонатов использовали температуру  $T_{разл}$ , при которой давление  $CO_2$  достигает 0,1 МПа. Исходя из значений  $T_{разл}$ ,  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  магния можно представить следующие режимы его окисления при горении смесей. По данным [4] интенсивное окисление Mg в атмосфере  $CO_2$  начинается только при  $T > 920$  К, т. е. после плавления магния. В зависимости от температуры разложения карбоната окисление Mg газообразным  $CO_2$  может происходить в виде капельно-жидкого в случае легко разлагающихся карбонатов магния и кальция ( $T_{разл} = 923$  и  $1153$  К соответственно) или парообразного — в случае карбонатов бария и стронция, разлагающихся при температурах выше температуры кипения магния. При парофазном окислении Mg реакция протекает в гомогенных условиях, скорость ее выше и сильно увеличивается с ростом  $p$ . При  $p = 6 \div 10$  МПа ведущая реакция переходит в конденсированную фазу, где пары магния окисляются расплавом карбоната бария или стронция. В этих условиях зависимость  $u_m(p)$  слабая.

В случае относительно легко разлагающихся карбонатов кальция и особенно магния гетерогенная реакция окисления жидкого Mg газообразным  $CO_2$  обуславливает меньшую  $u_m$ . Возможно, что и полнота окисления магния в этих условиях меньше, в результате чего скорость горения возрастает при увеличении содержания Mg в смеси с  $MgCO_3$  от стехиометрического (36,6 %) до 70 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
2. Шидловский А. А., Горбунов В. В. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1972, 15, 5, 649.
3. Горбунов В. В., Хромов В. Г., Шидловский А. А. ЖПХ, 1971, 44, 4, 727.
4. Васильев А. В., Горбунов В. В., Хромов В. Г. и др. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1971, 14, 2, 183.
5. Parker V. B., Wagman D. D., Evans W. H. NBS Technical Note 270—6.— Washington, 1971.
6. Некрасов Б. В. Основы общей химии.— М.: Химия, 1967.
7. Росговцев С. Т. Теория металлургических процессов.— М.: Металлургиздат, 1956.

г. Москва

Поступила в редакцию 17/III 1989,  
после доработки — 26/VI 1989

УДК 662.612.3

А. В. Суслов, Э. Л. Дрейзин, М. А. Трунов

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ МОНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ В ИМПУЛЬСНОЙ ДУГЕ

Получение металлических частиц с заранее заданными начальными параметрами (температура, размер и др.) позволяет повысить эффективность экспериментального изучения закономерностей их горения.

Высокую степень монодисперсности изучаемых частиц, локализацию в пространстве и времени их поджигания и регулируемую начальную температуру можно обеспечить, используя генератор монодисперсных сферических микрогранул [1, 2]. Работа генератора основана на оплавлении проволочного электрода импульсной электрической дугой. Сформированная капля расплава отрывается от электрода под действием сил, возникающих в дуговом столбе. Таким способом получены частицы меди, вольфрама, молибдена и никеля. Их диаметр регулируется от 100 до 300 мкм, причем разброс по размерам составляет для различных металлов 5—10 %.

Высокая скорость прогрева плавящегося электрода в дуговом импульсе позволяет при анализе процесса пренебречь тепловыми потерями [3]. Начальная температура частицы  $T_0$  с радиусом  $r$  может быть связана с параметрами дугового импульса силой тока  $I$ , напряжением  $U$  и длительностью  $\tau$ :

$$T_0 = T_{пл} + \frac{1}{C_{ж}} \left[ \frac{3IU\tau}{4\pi r^3 \rho} - C_{тв} (T_{пл} - T_{ср}) - \lambda \right], \quad (1)$$

где  $T_{ср}$ ,  $T_{пл}$  — соответственно температура среды и температура плавления металла;  $\rho$  — плотность металла;  $C_{тв}$  и  $C_{ж}$  — удельные теплоемкости металла в твердом и жидком состояниях;  $\lambda$  — удельная теплота кристаллизации. Для получения металлических частиц соотношение (1) выполняется с точностью ~20 %.

При диспергировании в различных окислительных средах (включая воздух) частицы, свободно падая, воспламеняются и горят. Процесс горения движущихся медных, вольфрамовых и молибденовых частиц фиксировался на неподвижную фотопленку. Для всех перечисленных металлов наблюдалось, как минимум, двухстадийное горение. Характерные треки частиц приведены на рис. 1.

После первой стадии горения, завершающейся существенным уменьшением размера и яркости светящейся зоны вокруг частицы, наблюдается резкая вспышка и переход ко второй стадии. Для медных частиц