

ГОРЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО ВОЛЬФРАМА В ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Г. В. Иванов, А. А. Решетов, А. М. Викторенко,
В. Г. Сурков, Л. Н. Кармадонов
(Томск)

Мелкодисперсный порошкообразный вольфрам вследствие большой плотности имеет высокую объемную калорийность [1] и является перспективным горючим для пиротехнических составов различного назначения [2, 3]. Закономерности горения вольфрама в пиротехнических смесях изучены слабо. Исследовано лишь горение смесей вольфрама с перхлоратом калия [4] и, в частности, отмечена необычная способность вольфрама к горению в смесях с содержанием до 97% металла и только 3% окислителя.

В настоящей работе изучены основные закономерности горения вольфрама с наиболее типичными для пиротехники окислителями: нитратами свинца и бария, соответствующими перекисями и перхлоратом калия. В опытах использовался порошок W дисперсностью 2—5 мкм. Окислители марки х. ч. имели следующую дисперсность: перхлорат калия и нитраты менее 80 мкм, PbO_2 и BaO_2 2—8 мкм. Механические смеси металла с окислителями запрессовывались в плексигласовые трубки с внутренним диаметром 7 мм до относительной плотности 0,8—0,97. Образцы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота в интервале давлений 1—80 атм. Скорость горения регистрировалась с помощью фоторегистратора ФР-11. Проводился также дифференциально-термический анализ (ДТА) смесей и химический анализ шлаков.

Изучены зависимости скоростей горения u от давления p и соотношения компонентов. Результаты представлены на рис. 1 и 2. Видно, что для исследованных смесей уровень скоростей горения и вид зависимости $u(p)$ существенно отличаются. Связь скорости горения смесей с соотношением компонентов характеризуется наличием максимума скорости горения при значительном избытке горючего (80—85%), причем для смесей на основе двуокиси свинца она выражена наиболее ярко. Вид указанных зависимостей, характер фоторегистрограмм (рис. 3) и анализ состава шлаков указывают на сложный и специфичный для каждого окислителя характер протекания процессов горения вольфрама.

Известно [2], что общая схема горения систем металл — окислитель

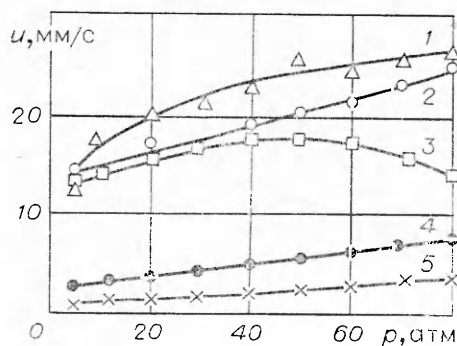


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения стехиометрических смесей порошкообразного вольфрама с окислителями.

1 — PbO_2 ; 2 — $KClO_4$; 3 — BaO_2 ; 4 — $Pb(NO_3)_2$; 5 — $Ba(NO_3)_2$.

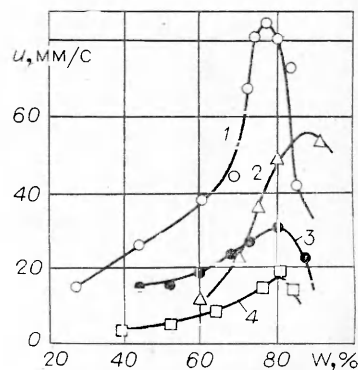


Рис. 2. Зависимость скорости горения от концентрации вольфрама в смесях с окислителями (обозначения см. на рис. 1); $p = 80$ атм.

сводится к разложению последнего и сгоранию металла в кислороде. Очевидно, что в ряде случаев могут протекать и побочные процессы взаимодействия вольфрама и его оксидов с окислителями или продуктами их разложения, причем они могут играть решающую роль. Рассмотрим более подробно каждую из исследованных систем.

Горение смеси $W + KClO_4$ протекает, по-видимому, по наиболее простой схеме: $KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$, $W + 1,5O_2 \rightarrow WO_3$. Это следует из того, что продукты горения представляют собой смесь порошков KCl и WO_3 . Никаких других соединений химическим анализом не обнаружено, побочных процессов взаимодействия между компонентами на промежуточных и конечных стадиях реакций нет.

Чистый перхлорат калия плавится с разложением при температуре $\sim 560^\circ C$, поэтому при наличии горючего можно было бы ожидать реакций в расплавленном слое. Однако ДТА показывает, что экзотермическая реакция начинается уже при $360^\circ C$, а при температуре $430^\circ C$, т. е. задолго до температуры разложения окислителя, происходит вспышка. Следует полагать, что наличие вольфрама в смеси катализирует процесс разложения перхлората калия и, поскольку реакция в расплаве исключается, окисление горючего протекает с поверхности [4]. Рыхлая окисная оболочка [5] не защищает поверхность металла от окисления, поэтому скорость горения пропорциональна концентрации кислорода у поверхности частиц горючего и зависимость $u(p)$ — линейная (см. рис. 1, 2). Факторы, затрудняющие проникновение кислорода к чистому металлу несущественны, скорость горения данной системы довольно высокая.

Горение вольфрама в смесях с двуокисью свинца имеет более сложный механизм. Начало тепловыделения, т. е. окисление вольфрама наблюдается по данным ДТА при температуре $460-470^\circ C$, вспышка происходит при $530^\circ C$, а разложение PbO_2 начинается при $\sim 300^\circ C$. Ожидаемые продукты сгорания (металлический свинец и оксиды вольфрама) обнаруживаются лишь при избытке окислителя. При малых давлениях мелкие частички конечных продуктов выносятся из оболочки заряда, при давлениях выше ~ 30 атм — полностью остаются в ней в виде столбика, в нижней части которого содержится в основном металлический свинец. С увеличением концентрации вольфрама в смеси вид продуктов горения и их состав меняются. Анализ показал, что уже при стехиометрическом соотношении компонентов в исходной смеси в шлаке содержится смесь оксидов свинца, вольфрама и вольфрамат свинца. Последний, согласно [6], может образовываться в результате активного взаимодействия WO_3 с окисью свинца с тепловыделением, достаточным для протекания процесса в режиме СВС. Металлический свинец в шлаке содержится в меньшем количестве и полностью отсутствует при избытке в смесях горючего.

Очевидно, горение смесей $W + PbO_2$ двухстадийное: окисление металла кислородом, образующимся при разложении окислителя по реакции $PbO_2 \rightarrow PbO + 1/2O_2$, и далее взаимодействие окиси свинца с оксидами вольфрама. Из фоторегистрограмм (см. рис. 3, а) и визуальных наблюдений видно, что после быстрого прохождения волны горения по

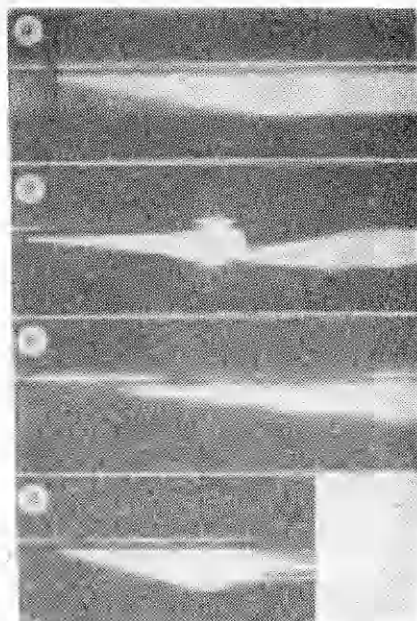


Рис. 3. Фоторегистрограммы процесса горения вольфрама с окислителями.

а) PbO_2 ; б) $Pb(NO_3)_2$; в) $Pb(NO_3)_2$; г) BaO_2 (а, б, г — $p=40$ атм, в — $p=70$ атм).

образцу следует сплошное, достаточно длительное свечение всего объема образца с множеством высокотемпературных очагов, что и указывает на протекание второй стадии горения. Поэтому зависимость $u(p)$ (см. рис. 1, 1) фактически относится к первой стадии, т. е. окислению вольфрама кислородом. Зависимость $u(p)$ данных смесей близка к линейной. Однако наличие плавких продуктов, и прежде всего чистого свинца, а также, возможно, вольфраматов, затрудняет диффузию окислителя к чистому металлу, что приводит к некоторому искажению $u(p)$ при низких давлениях.

Исходя из этих соображений, можно объяснить и своеобразный вид связи скорости горения с соотношением компонентов (см. рис. 2, 1). Увеличение концентрации вольфрама в смеси, нарастание вместе с этим пористости образцов и запасенного в них кислорода воздуха приводят к тому, что роль поверхностного окисления вольфрама повышается и скорость горения смеси резко возрастает.

В отличие от двуокиси свинца перекись бария более термостойкая (плавится с разложением при $\sim 700^\circ\text{C}$), а окись бария химически активна по отношению к тяжелым металлам, в том числе и к вольфраму. Возможность протекания вторичных процессов при горении смеси $\text{W} + \text{BaO}_2$ выше, чем у предыдущей смеси. Действительно, по данным ДТА, экзотермическая реакция между перекисью бария и вольфрамом начинается уже при температурах $350\text{--}360^\circ\text{C}$ и сопровождается вспышкой при 480°C , т. е. значительно ниже температуры разложения чистого окислителя. Процесс горения, видимо, проходит почти полностью в волне горения, остаточное свечение однородного шлака кратковременное и объясняется его остыванием, а не вторичными экзотермическими реакциями (см. рис. 3, 2). Продукты сгорания во всех случаях представляют собой плотные пористые цилиндрические спеки, в 1,5—2,5 раза превышающие исходные образцы. Их состав довольно сложен для определения его доступными методами химического анализа.

Аномальная зависимость $u(p)$ для данной смеси (см. рис. 1, 3) может быть связана с тем, что основные процессы протекают в жидкой фазе. При этом плавкие продукты реакции с увеличением давления могут проникать в поры исходной смеси и подавлять процесс. Влияние концентрации вольфрама в смесях на их скорость горения слабое (см. рис. 2, 3), что свидетельствует о незначительной роли процесса поверхностного окисления вольфрама кислородом.

Горение смесей вольфрама с нитратами свинца и бария отличается от предыдущих очень низким уровнем скорости горения (см. рис. 1, 4, 5) и слабой ее зависимостью от соотношения компонентов (см. рис. 2, 4). Вместе с тем нитраты относятся к активным окислителям.

Причина таких закономерностей горения заключается, по-видимому, в способности вольфрама растворяться в расплавах нитратов, что легко наблюдается при погружении в расплав нитратов вольфрамовой проволоки. Например, в условиях проведения ДТА (малая навеска, темп нагрева небольшой) смеси $\text{W} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с ростом температуры наблюдается плавление, выделение пузырьков и слабое тепловыделение при $\sim 500^\circ\text{C}$, после чего расплав затвердевает. Горение образцов данной смеси протекает своеобразно. При невысоких давлениях выгорает примерно половина высоты образца с яркой вспышкой в конце горения, затем следует остановка процесса, и далее аналогично догорает оставшаяся часть. С увеличением давления количество остановок возрастает, а их длительность сокращается (см. рис. 3, б, в).

Очевидно, горение вольфрама в смесях с указанными нитратами — сложный и многостадийный процесс, скорость которого определяется реакциями в жидкой фазе и прежде всего растворением вольфрама в расплаве нитратов. Этот вывод подтверждается слабой зависимостью $u(p)$ и низким уровнем скоростей горения данных смесей.

Поступила в редакцию 7/IV 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
2. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
3. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. Перевод с англ./Под ред. И. В. Тупинина. М.: Мир, 1970.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
5. А. Н. Зелкман, Л. С. Никитина. Вольфрам. М.: Metallургия, 1978.
6. В. В. Александров, В. Н. Смирнов, В. В. Болдырев. ФГВ, 1979, 15, 3.

УДК 662.62 : 662.611

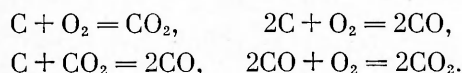
ГОРЕНИЕ УГОЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СРЕДЕ

А. М. Головин, В. Р. Песочин, И. Я. Толмачев
(Москва)

Применение угля в качестве топлива для проектируемых МГД-электростанций, в которых он будет сжигаться в пылевидном состоянии в прямоточных или циклонных камерах под давлением порядка 10 ата, с предварительным подогревом воздуха до 2000 К или с обогащением кислородом при умеренном подогреве [1], требует исследования горения угольных частиц в высокотемпературной среде. Предполагаемая температура в камере сгорания должна быть порядка 3000 К, а потому условия горения угольных частиц могут значительно отличаться от условий горения в топках обычных тепловых электростанций.

Время горения угольной частицы, как известно [2—4], в основном определяется выгоранием коксового остатка (углерода), причем это время для угольной пыли в силу песмачиваемости жидкой золой поверхности частицы для малозольных углей не зависит от содержания золы в порах. Поэтому экспериментальные исследования и расчеты горения углеродных частиц приобретают практическое значение.

Согласно современным воззрениям, при горении углерода в воздухе с малой концентрацией водяных паров происходят следующие итоговые реакции:



При высоких температурах кислород не доходит до поверхности частицы. В этом случае исследованные в работах [5—9] и др. реакции догорания окиси углерода в газовом пространстве и восстановления углекислоты на поверхности или в объеме пористой углеродной частицы наряду с процессами диффузии и теплопроводности определяют скорость ее горения.

Горению частицы угля в высокотемпературной среде посвящено большое количество исследований, изложенных, например, в [2—4] и др. В [2] рассматривается сферически симметричная задача о распределении концентраций реагирующих компонентов и продуктов реакции в газовой фазе и поровом пространстве угольной частицы при допущении об изотермичности газовой среды, окружающей частицу. Конвективные члены в уравнениях диффузии не учитываются.

В работах [3, 4], использующих понятие приведенной пленки, считается, что в ядре потока, обтекающего частицу, реализуются однородные распределения концентраций, а в некотором слое вблизи поверхности