

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МАГНИЯ В ОКСИДАХ УГЛЕРОДА. 2. ГОРЕНИЕ В СО

У. И. Гольдшлегер, Е. Я. Шафирович

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментально исследовано окисление и горение одиночных частиц магния в среде СО в диапазоне температур окружающей среды 898 ÷ 1323 К. Обнаружены различные режимы взаимодействия магния с СО: низко- и высокотемпературный режимы медленного гетерогенного горения, низко- и высокотемпературный режимы парофазного горения, пульсирующее горение. Возможные причины существования различных режимов обсуждаются на основе анализа процессов в поверхностной пленке и в газовой фазе с учетом термодинамических особенностей системы Mg — СО.

ВВЕДЕНИЕ

Как отмечалось в [1], в последнее время в связи с появлением концепции двигателя, использующего марсианский СО₂ в качестве окислителя, внимание исследователей привлекает горение магния в углекислом газе (СО₂). С этой же точки зрения существенный интерес вызывает и возможность горения магния в среде монооксида углерода (СО), определенное количество которого всегда будет присутствовать в камере предлагаемого двигателя. Изучение реакции магния с СО необходимо и для лучшего понимания механизмов его окисления и горения в углекислом газе, так как СО является основным газообразным продуктом реакции магния с СО₂.

Информация о воспламенении и горении магния в СО довольно скудна. Ясно, однако, что гетерогенные процессы могут играть здесь еще более важную роль, чем в случае СО₂, и это может существенно повлиять на режим горения. Действительно, в нескольких опытах по горению магния в СО, проведенных нами ранее, наблюдалось пульсирующее горение [2]. При исследовании горения магния в смесях СО₂ с СО было обнаружено, что с ростом концентрации СО в исходной смеси происходит резкое уменьшение скорости парофазного горения и снижение температуры пламени [2, 3].

Цель настоящей работы — изучить более подробно горение магния в СО. Объектом исследования, как и в работе [1], являлись цилиндрические образцы магния с диаметром 1 ÷ 3 мм, равным высоте цилиндра. Для проведения экспериментов использовали термогра-

виметрическую установку и проточный реактор. Весовые и температурные измерения были дополнены исследованиями структуры закаленных образцов и поверхностных пленок. Описание установок и методов исследования приведено в [1]. Все эксперименты были поставлены при давлении 1 атм в диапазоне температур окружающей среды $T_0 = 898 \div 1323$ К. Чистота использованного СО составляла 99,5 % (концентрация кислородсодержащих примесей: [СО₂] < 0,12 %, [Н₂О] < 0,05 %, [О₂] < 0,03 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны области существования режимов окисления и горения магния в среде СО, полученные в опытах на термогравиметрической установке. Для сравнения здесь же приведены результаты экспериментов в среде СО₂ [1]. При горении в СО, как и в СО₂, при температуре газа ниже температуры плавления магния (923 К) имеет место медленное окисление по парапараллельному закону без разогрева образца, а при температу-

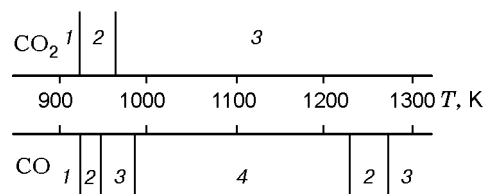


Рис. 1. Области существования режимов горения магния в средах СО и СО₂:

1 — медленное окисление, 2 — медленное гетерогенное горение, 3 — парофазное горение, 4 — пульсирующее горение

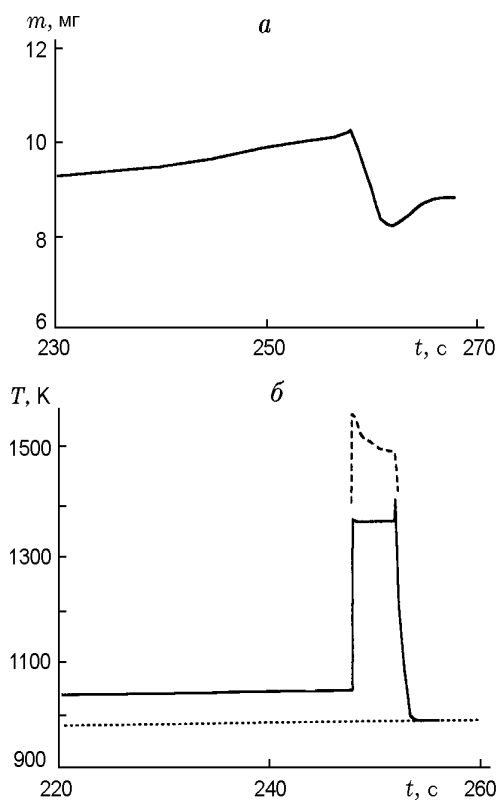


Рис. 2. Масса образца (а) и температуры образца и пламени (б, сплошная и штриховая линии соответственно) на стадии парофазного горения в СО при температуре окружающей среды 981 К

ре газа несколько выше температуры плавления — режим медленного гетерогенного горения, подробно рассмотренный в [1]. Температурный диапазон существования этого режима в СО (923 ÷ 947 К) несколько уже, чем в СО₂ (923 ÷ 965 К). Разогрев образца относительно среды в случае СО также невелик и составляет 15 ÷ 33 К. Относительное увеличение массы образца за полное время реагирования (75 ÷ 76 %) больше, чем в СО₂ (68 ÷ 70 %). Качественная картина протекания процесса одинакова для обеих сред.

В диапазоне $T_0 = 947 \div 985$ К длительная реакция магния с СО приводит к стадии парофазного горения, которое существенно отличается от парофазного горения в СО₂. На рис. 2 показаны типичные кривые изменения температуры и массы образца, а также температуры пламени в этом режиме. Максимальная температура пламени (≈ 1600 К) намного ниже, чем для парофазного горения магния в СО₂. Пламя существенно менее яркое и локализовано у поверхности образца. В отличие от горения в

СО₂, размер частицы в ходе процесса заметно возрастает не только до, но и после парофазного воспламенения. Вследствие этого масса конденсированного остатка в 1,5 ÷ 2 раза больше, чем после горения в СО₂. Как на предвоспламенительных стадиях, так и после горения в СО образцы имеют тот же вид и структуру, что и в случае СО₂ [1].

Дальнейшее повышение температуры окружающей среды приводит к потере устойчивости парофазного режима — при $T_0 = 985 \div 1230$ К наблюдается пульсирующее горение магния в СО. Во время пульсации происходит вспышка пламени, температура образца подскакивает до температуры кипения магния, а масса резко уменьшается. В периоды между вспышками масса образца монотонно увеличивается.

Пульсирующее горение магния в СО более подробно изучено в экспериментах на проточном реакторе. Некоторые типичные кривые изменения температуры образца в режиме пульсирующего горения приведены на рис. 3. Было обнаружено, что период между вспышками заметно уменьшается с ростом температуры окружающей среды, но увеличивается с ростом скорости обдува. На индукционной стадии (между пульсациями) всегда имеет место перегрев образца над температурой окружающей среды, т. е. вспышки фактически происходят на фоне медленного гетерогенного горения.

Визуальные наблюдения процесса и микроскопический анализ закаленных образцов показали, что поверхность образца в периоды гетерогенного горения сильно деформируется (растут «морщины»), а перед каждой вспышкой, как правило, появляется много светящихся очагов. Как и в двух предыдущих режимах, в режиме пульсирующего горения процесс сопровождается ростом полости внутри капли металла. В результате образуется серая оболочка, плотность которой заметно возрастает с увеличением температуры среды.

В опытах на термогравиметрической установке в диапазоне температур $T_0 = 1230 \div 1272$ К была неожиданно обнаружена вторая, высокотемпературная, область медленного гетерогенного горения. На рис. 4 показаны типичные кривые изменения массы и температуры образца для этого случая. Качественная картина развития процесса в этой области температур подобна режимам медленного гетерогенного горения как в СО₂

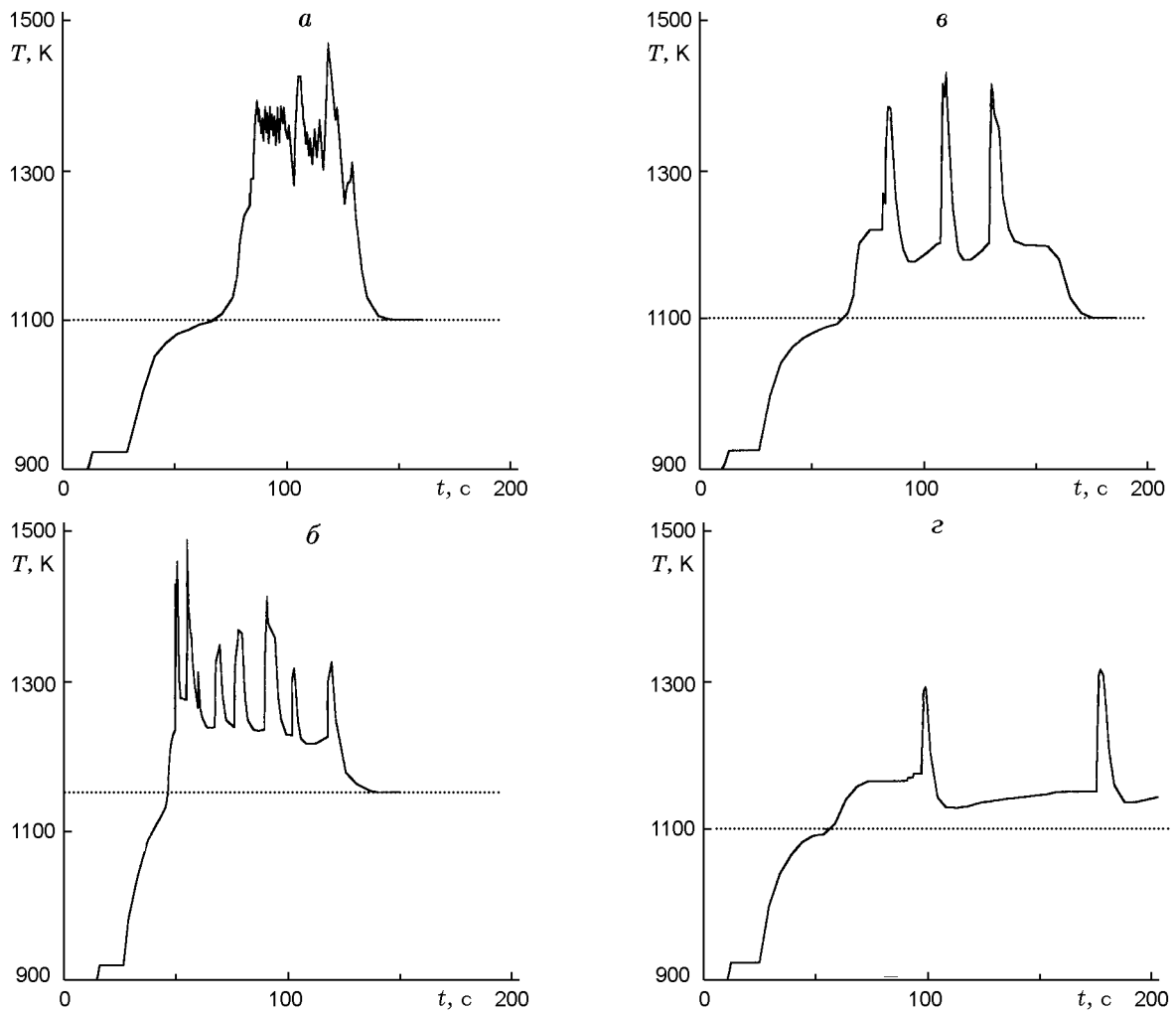


Рис. 3. Температура образца при пульсирующем горении магния в СО: температура окружающей среды и скорость потока газа в реакторе равны соответственно 1100 К, 3 см/с (*a*); 1150 К, 4 см/с (*б*); 1100 К, 4 см/с (*в*); 1100 К, 6 см/с (*г*)

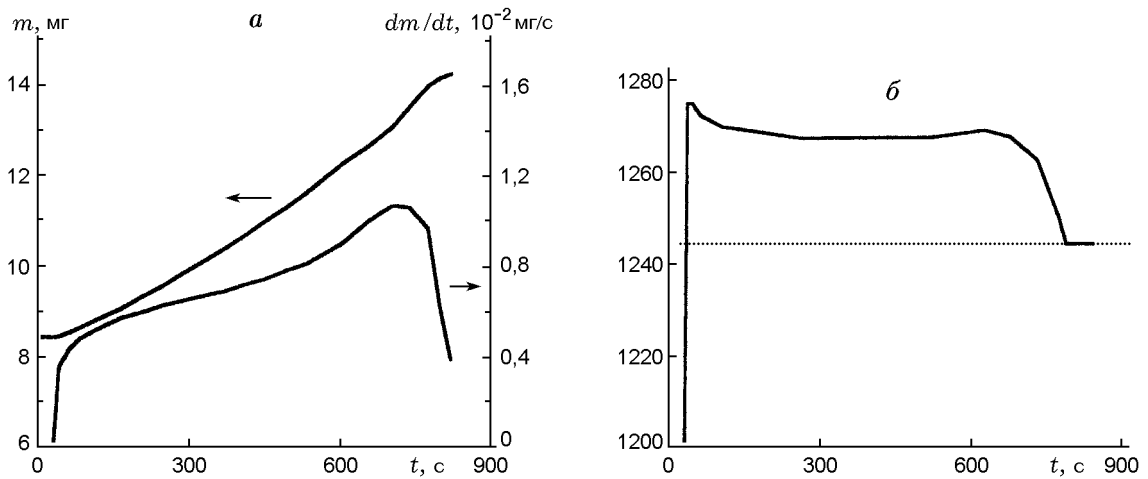


Рис. 4. Масса образца и скорость ее прироста (*a*), температура образца (*б*) в ходе реакции с СО при $T_0 = 1244$ К

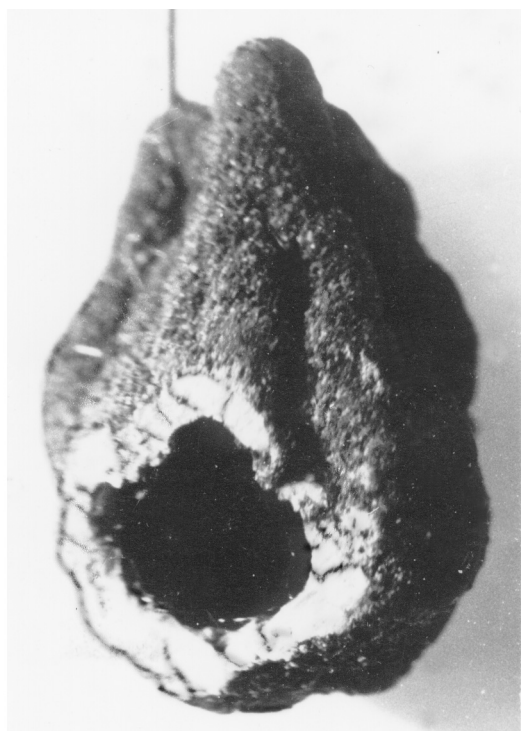


Рис. 5. Конденсированный остаток после высокотемпературного режима медленного гетерогенного горения магния в СО

(см. [1]), так и в СО. Имеет место лишь количественное изменение основных характеристик процесса. Относительное приращение массы за полное время реагирования здесь несколько меньше и составляет $68 \div 69\%$. Конденсированные остатки представляют собой оболочки с очень плотными стенками толщиной $20 \div 30\%$ от начального размера (рис. 5). Измеренная пикнометрическая плотность стенок ($3,2 \div 3,4 \text{ г/см}^3$) близка к плотности MgO ($3,58 \text{ г/см}^3$).

Следует отметить, что в конденсированных продуктах как низко-, так и высокотемпературного гетерогенного горения обнаружены фазы MgO, Mg₃C₂ (в высокотемпературном режиме — следы) и свободный углерод. Дожигание в воздухе полностью прореагировавших в СО образцов приводит к уменьшению относительного приращения массы до $64 \div 66\%$, причём остаток полностью состоит из MgO.

При $T_0 > 1272 \text{ К}$ горение магния в СО опять становится парофазным. Типичные кривые изменения температуры и массы образца в этом режиме приведены на рис. 6. Видно, что температура образца близка к температуре кипения магния уже на стадии гетероген-

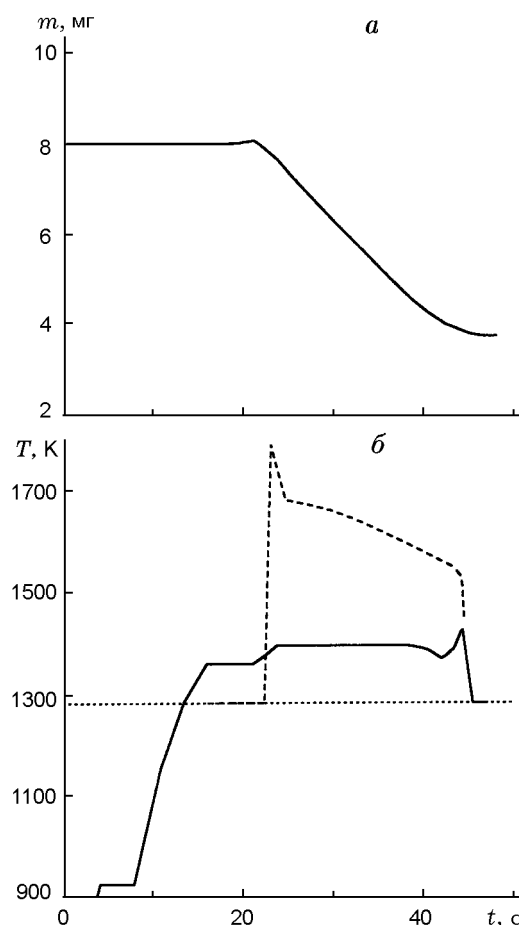


Рис. 6. Масса образца (а), температуры образца (б, сплошная линия) и пламени (б, штриховая) на стадии парофазного горения при $T_0 = 1282 \text{ К}$

ного горения. Воспламенению образца, как и в случае пульсирующего горения, предшествует образование на поверхности частицы светящегося очага, где и происходит начальная парофазная вспышка. Затем пламя охватывает весь образец и парофазное горение визуально становится подобным горению магния в СО₂. Однако температура пламени $\approx 1800 \text{ К}$ (в СО₂ $\approx 2800 \text{ К}$), как и скорость горения (продолжительность парофазного горения в СО при одинаковых значениях T_0 больше в $5 \div 7$ раз), и в этом режиме существенно ниже, чем при парофазном горении в СО₂. В результате горения образуется плотная серая оболочка, покрытая рыхлым слоем MgO.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературные режимы медленного окисления и гетерогенного горения магния в СО качественно подобны аналогичным режи-

мам в CO_2 и находят свое объяснение в рамках механизмов, предложенных в [1]. Имеют место лишь некоторые количественные изменения основных характеристик процесса. Качественно подобны и закономерности перехода между режимами. Как и в CO_2 , необходимым условием перехода в режим гетерогенного горения является достижение температуры плавления магния, а на границе перехода в область парофазного горения воспламенение происходит лишь после того, как магниевый почти полностью прореагировал по гетерогенному механизму.

Однако уже в низкотемпературном режиме парофазного горения (область 3 на рис. 1) закономерности превращения магния в среде CO существенно отличаются от характера протекания процесса в CO_2 . Если в CO_2 при удалении от нижней температурной границы области парофазного горения относительное приращение массы образца к моменту парофазного воспламенения быстро падает [1], то в CO эта зависимость гораздо слабее (парофазному воспламенению всегда предшествует длительная стадия гетерогенной реакции). На стадии парофазного горения магния в CO , в отличие от CO_2 , масса окисной пленки заметно возрастает, а характерный размер пор уменьшается. Измеренные максимальные значения температур пламени хорошо согласуются с данными термодинамических расчетов [2, 3] и близки к 3000 К для Mg и CO_2 [1], но меньше 2000 К для Mg и CO .

Как будет показано ниже, именно низкая адиабатическая температура горения и динамика изменения свойств и структуры поверхностной пленки на стадии парофазного горения определяют особенности взаимодействия магния с CO не только в этом, но и в последующих высокотемпературных режимах.

При горении магния в CO_2 газофазная реакция идет в узкой зоне, удаленной от поверхности частицы. Большой тепловой поток из высокотемпературного пламени приводит к высоким скоростям испарения металла. Испарение протекает в режиме Стефана [4, 5] с заметными скоростями движения газа в пространстве между поверхностью частицы и зоной пламени. Вследствие этого концентрация окислителя вблизи поверхности частицы мала и структура окисной пленки, сформировавшаяся на начальных стадиях процесса, практически не изменяется в ходе парофазного горения.

При горении магния в CO , когда адиабатическая температура горения низка, газофазная реакция, наоборот, идет в широкой зоне, прилегающей к поверхности частицы. В этом случае перепад температур между зоной пламени и поверхностью частицы заметно меньше, чем в CO_2 , и не превышает $500 \div 600$ К. При малых тепловых потоках из пламени режим испарения близок к диффузионному [4, 5] и встречный поток паров магния, препятствующий проникновению CO к поверхности частицы, значительно слабее, чем при горении в CO_2 . Вследствие этого в режиме* парофазного горения магния в CO наряду с объемной газофазной реакцией всегда может идти и гетерогенная реакция, протекающая на поверхности частицы при температуре, близкой к температуре кипения магния.

Роль гетерогенной реакции на стадии парофазного горения принципиально отличается от ее роли на предвоспламенительной стадии. Во время медленного гетерогенного горения реакция протекает при почти постоянной температуре, вследствие чего характерный размер конденсированных продуктов (зерен пленки) практически не меняется. После парофазного воспламенения температура частицы и температура пламени достигают своих максимальных значений (первая ограничена температурой кипения металла, вторая, вследствие термодинамических особенностей системы $\text{Mg} - \text{CO}$ [2, 3], — температурой ≈ 2000 К). С одной стороны, повышение температуры частицы способствует сильному тепловому ускорению гетерогенной реакции. С другой стороны, характерный размер зерен пленки экспоненциально падает с повышением температуры, что приводит к резкому изменению структуры и свойств окисной пленки. Это может повлечь за собой сильное кинетическое торможение гетерогенной реакции, которое не компенсируется возросшей скоростью тепловыделения.

Изменение структурных характеристик пленки является тормозящим фактором по от-

* Следует отметить, что подобный режим наблюдался нами и в более раннем исследовании горения магния в смесях CO_2 с CO [2, 3]. Несмотря на то, что при анализе результатов предполагалось существование как объемной, так и гетерогенной реакции, этот режим из-за низкой температуры пламени и малых скоростей горения не совсем удачно был назван «гетерогенным». По нашему мнению, это лучше подчеркивало отличие низкотемпературного режима горения в смесях CO_2 с CO от парофазного горения в чистом CO_2 .

ношению не только к гетерогенной, но и к газофазной реакции. При капиллярном механизме транспорта металла к внешней границе пленки уменьшение характерного размера пор приводит и к уменьшению эффективной поверхности испарения. Одновременно уменьшается и давление насыщенных паров магния из-за увеличения кривизны мениска жидкости в порах (эффект Томсона). Оба этих фактора уменьшают поток пара магния в зону пламени, что снижает интенсивность газофазной реакции и, как следствие, может привести к потере устойчивости парофазного горения (пламя «садится» на поверхность частицы).

Таким образом, существование обратной связи между скоростью тепловыделения и изменением структурных характеристик пленки на стадии парофазного горения может привести к неустойчивости процесса и, в частности, к наблюдаемому в эксперименте пульсирующему режиму. Возможность реализации этого режима, как и границы области существования, зависят, в основном, от состояния и свойств пленки, образованной на предвоспламенительной стадии.

Как отмечалось выше, в низкотемпературном режиме парофазного горения магния в СО окисная пленка, образующаяся на начальных стадиях процесса, довольно рыхлая. Кроме того, к моменту парофазного воспламенения значительная часть магния уже прореагировала гетерогенным путем. Поэтому имеет место лишь частичное «залечивание» пор, недостаточное для прекращения парофазного горения. Существование этого режима горения, как показали эксперименты, возможно лишь в узком интервале температур окружающей среды (см. рис. 1). При более высоких температурах среды горение неустойчиво. Это связано с тем, что плотность исходной пленки, образовавшейся на предвоспламенительной стадии, уже достаточно велика. Поэтому после парофазного воспламенения происходят быстрое «залечивание» пор и погасание пламени. Частица вновь оказывается в условиях режима медленного гетерогенного горения, когда характерный размер зерен пленки достаточно велик. Поверхность открытых пор опять увеличивается, и тепловое самоускорение гетерогенной реакции приводит к повторной вспышке. При этом чем выше температура частицы на стадии медленного гетерогенного горения, тем быстрее происходит повторная вспышка.

Из приведенных рассуждений видно, что для реализации пульсирующего режима горения необходимо, чтобы энергия активации гетерогенной реакции («залечивания» пор) была больше, чем энергия активации процесса, отвечающего за парофазное горение. В этом случае всегда найдется температура, при которой характерный размер пор уже на стадии медленного гетерогенного горения столь мал, что тепловое самоускорение реакции не приведет к срыву равновесия в системе и, соответственно, к парофазной вспышке. В результате при высоких температурах режим горения опять может стать гетерогенным, что и наблюдалось в экспериментах. Однако, как видно на рис. 1, область существования режима высокотемпературного гетерогенного горения узка. Появление еще одного режима парофазного горения, вероятно, связано с тем, что при температурах среды, близких к температуре кипения магния, уже на начальной стадии процесса становится возможным механическое разрушение пленки под действием давления паров металла. Образовавшиеся макротрещины не успевают «залечиваться», и частица полностью сгорает в парофазном режиме.

В заключение отметим, что режимы «непарофазного» горения летучего металла, изученные в данной работе, могут иметь место не только в таком «экзотическом» окислителе, как СО, но при определенных условиях и в более активной среде. Так, в [1] отмечалось, что медленное гетерогенное горение фактически наблюдалось при горении магния в бедных кислородозотных смесях [6]. В недавнем исследовании горения магниевых дисков в смесях СО₂ с СО [7] пульсирующее горение наблюдалось, когда мольная доля СО₂ была больше 0,5 (иногда даже в чистом СО₂). Пульсирующее горение частиц магния в чистом СО₂ (частицы лежали на поверхности нагревательного стержня) наблюдалось и ранее [8].

ВЫВОДЫ

Обнаружены различные режимы взаимодействия магния с СО: низко- и высокотемпературный режимы медленного гетерогенного горения, низко- и высокотемпературный режимы парофазного горения, пульсирующее горение. Для каждого режима определена область существования в шкале температур окружающей среды. Основной причиной многообразия режима превращения магния в СО явля-

ется возможность одновременного протекания химической реакции на поверхности частицы и в газовой фазе. Конкуренция газофазной и гетерогенной реакций приводит к неустойчивости парофазного горения благодаря наличию обратной связи между скоростью тепловыделения и изменением структуры поверхностной пленки. Возможность реализации того или иного режима зависит от состояния и свойств пленки, образованной на ранних стадиях процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09829).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гольдшлегер У. И., Шафирович Е. Я.** Режимы горения магния в оксидах углерода. 1. Горение в CO_2 // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 42–49.
2. **Shafirovich E. Ya., Goldshleger U. I.** Combustion of magnesium particles in CO_2/CO mixtures // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 84. P. 33–43.
3. **Шафирович Е. Я., Гольдшлегер У. И.** Воспламенение и горение частиц магния в углекислом газе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 3–10.
4. **Григорьев Ю. М., Хайкин Б. И., Троян Н. М., Мержанов А. Г.** К теории равновесного испарения капли // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 3. С. 647–652.
5. **Хайкин Б. И.** Гетерогенное горение // Тепло-массообмен в процессах горения. Черноголовка, 1980. С. 58–79.
6. **Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А.** Режимы горения магния // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 3–10.
7. **Yuasa S., Fukuchi A.** Ignition and combustion of magnesium in carbon dioxide streams // 25th Intern. Symp. on Combust. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. P. 1587–1594.
8. **Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я.** Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.

*Поступила в редакцию 26/II 1997 г.,
в окончательном варианте — 7/IV 1999 г.*