

Рис. 6. Зависимость скорости квазистационарного КГ от интенсивности газовыделения в ведущей зоне (Δ — $d = 0,96$ мм, \circ — $d = 1,9$ мм).

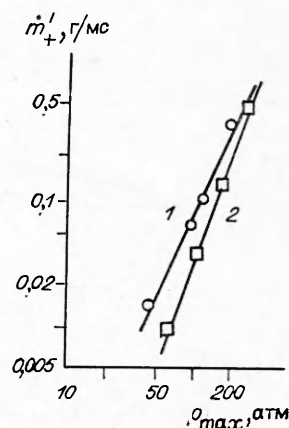


Рис. 7. Изменение интенсивности газовыделения в зоне воспламенения с давлением при $d = 1,9$ (1) и $0,96$ мм (2).

сивности газообразования в ведущей зоне (рис. 7), что приводит к уменьшению w (см. рис. 3). С ростом давления воспламенением охватываются более мелкие поры, количество которых больше в мелкозернистом заряде. Поверхность воспламенения в нем возрастает сильнее, чем для заряда, спрессованного из крупных гранул, что приводит к более сильному увеличению интенсивности газовыделения в зоне воспламенения и возрастанию зависимости скорости от давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Храповский В. Е. и др. — В кн.: Горение конденсированных систем. — Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1977.
2. Ермолаев Б. С., Сулимов А. А., Храповский В. Е. и др. ФГВ, 1980, 16, 3, 24.
3. Беляев А. Ф., Коротков А. И., Сулимов А. А. ФГВ, 1966, 2, 3, 47.
4. Боболев В. К., Карпухин И. А., Чуйко С. В. НТПГВ, 1965, 1, 44.
5. Дубовицкий В. Ф., Коростелев В. Г., Коротков А. И. и др. ФГВ, 1974, 10, 6, 811.

Поступила в редакцию 18/VII 1986,
после доработки — 2/III 1987

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И РАСПАДА ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ БУРОГО УГЛЯ С НИТРАТАМИ

А. П. Глазкова, А. В. Теремин, Ю. А. Казарова
(Москва)

Изучение процесса горения конденсированных двухкомпонентных смесей, в которых в качестве горючего взят уголь, а в качестве окислителя — нитрат металла, представляет интерес по следующим соображениям. Во-первых, эти смеси [1] наиболее просты и удобны для изучения механизма горения, поскольку количество образующихся газообразных промежуточных продуктов сведено к минимуму (CO и NO_x). Во-вторых, они позволяют изучать эффективность влияния катализаторов на горение в наиболее благоприятных для этого условиях. В этом случае нитрат металла выполняет одновременно роль окислителя и катализатора. Поскольку при горении нитрат металла распадается по схеме $2\text{MeNO}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + 0,5\text{O}_2$, то в качестве окислителя выступают окислы азота и кислород, а катализатора — оксид металла или карбонат, который может образоваться по реакции между нитритом металла (промежуточным продуктом распада нитрата) и углем ($2\text{MeNO}_2 + 1,5\text{C} = 0,5\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{Me}_2\text{CO}_3$). Образующиеся в процессе горения катализаторы будут находиться в зоне горения в тонкодисперсном и поэтому наиболее эффективном состоянии.

Известно, что при сжигании органических топлив и, в частности, угля в промышленных устройствах возникает ряд проблем: плохая воспламеняемость (особенно углей с высоким содержанием минерального остатка), образование большого количества сажи (дизельное топливо, керосин) и ядовитых газов (NO_x , SO_x , CO и т. п.), загрязняющих окружающую среду. Важную роль в решении этих проблем могут сыграть катализаторы, в том числе соли щелочных и щелочно-земельных металлов.

Еще в конце прошлого века показано [2], что при газификации различных видов углерода (каменный и древесный угли, алмаз, графит и др.) наиболее эффективны как катализаторы соли щелочных металлов, например карбонаты. Последние наряду с другими солями наиболее эффективно катализировали также окисление углерода водой [3] и кислородом [4].

Интересно отметить, что при окислении электродного углерода и искусственного графита кислородом воздуха при температурах 873—973 К [5] каталитические добавки (Na_2CO_3 , CuCl_2 , NaCl , KCl и др.) увеличивали скорость газификации углерода и образования двуокси углерода, когда они добавлялись в малых количествах (десятые доли процента) по сравнению с примесями, содержащимися в исходном углероде.

Снижение температуры вспышки различных видов сажи на 60—200 К в присутствии 2% Na_2CO_3 установлено в [6]. В [7] показано, что соли щелочных металлов снижали температуру начала окисления ацетиленовой сажи окисью азота с 673 до 473—523 К и увеличивали содержание CO_2 в продуктах горения. В литературе имеются также данные по влиянию соединений бария на уменьшение количества сажи при горении керосина [8], при этом следует подчеркнуть, что добавки проявляли свое действие при введении в окружающую каплю керосина объем и были неэффективны, когда вводились непосредственно в керосин.

Уменьшение ядовитых окислов азота при самораспространяющемся горении смеси древесного угля с нитратом аммония с добавкой к ней в качестве катализаторов хлоридов щелочных металлов и солей шестивалентного хрома установлено в [9]. Здесь роль окислителя выполняют окислы азота, выделяющиеся при распаде нитрата аммония в ходе горения: окисляя горючие элементы смеси, они восстанавливаются в элементарный азот, причем без катализатора реакция не протекает до термодинамического равновесия и в продуктах горения содержится до 30% NO , а в присутствии катализаторов содержание NO падает до нуля.

В отличие от конденсированных смесей, способных к самораспространяющемуся горению, при горении органических топлив с кислородом окислы азота получаются за счет окисления азота воздуха кислородом по термической теории [10]. В [11] показано, что механизм окисления углерода кислородом и закисью азота при низких температурах схож.

Исходя из общности механизма окисления углерода различными окислителями, в [12] высказано предположение, что, несмотря на различие в механизме образования NO_x в процессах горения конденсированных смесей и органических топлив, уменьшить их содержание в отработанных газах двигателей внутреннего сгорания, теплоэнергетических установках и т. п. можно с помощью катализаторов (в первую очередь солей щелочных металлов), ускоряющих реакцию $\text{CO} + \text{NO}$. Это предположение подтверждено экспериментально в [13].

При изучении влияния катализаторов на окисление углерода использовались соли с различными анионами и катионами [2—7]. Чтобы установить ряд эффективности катализаторов при горении гетерогенных смесей с углем, в [1, 14] изучены смеси, в которых окислителем угля являлись нитраты и нитриты аммония и различных металлов, окислитель выполнял одновременно и роль катализатора. Показано, что скорости горения стехиометрических смесей древесного угля с нитратами и нитритами практически совпадают, а по своей эффективности изученные

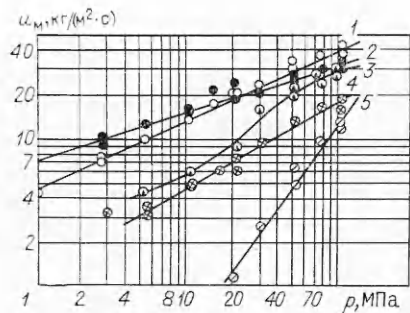


Рис. 1. Зависимость $u_m(p)$ для смесей бурого угля с нитратами натрия (1), калия (2), бария (3), аммония (4), кальция (5).

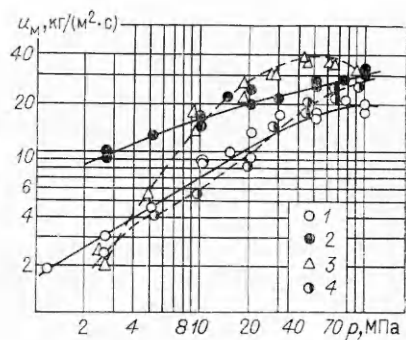


Рис. 2. Зависимость $u_m(p)$ для смесей бурого угля с нитратами калия (сплошные линии) и бария (штриховые).

1 — относительная плотность образцов $\delta = 0,29$; 2 — $\delta = 0,93 - 0,99$; 3 — $\delta = 0,51$; 4 — $\delta = 0,89$.

соединения металлов располагаются в ряд: $\text{Na} > \text{Pb} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Mg}$.

В связи с тем, что природа углерода может отразиться на каталитическом влиянии изучаемых соединений, как это предполагалось в [15] для газификации угля, а ранее в [1, 14] изучалось горение древесного угля, в настоящей работе для выяснения природы горючего изучен бурый уголь Канско-Ачинского месторождения ($\text{C} = 71\%$, $\text{H} = 4,4\%$, $\text{O} = 23,5\%$, $\text{N} = 0,95\%$). Исследовались стехиометрические смеси этого угля с нитратами Na, K, Ba, Ca и аммония. Размер частиц компонентов < 100 мкм, использовались реагенты марки ч. д. а. Методика проведения опытов разработана и описана в [16].

Находился нижний предел горения по давлению $p_{\text{пр}}$, начиная с которого наблюдается устойчивое горение смеси, и зависимость массовой скорости горения u_m от p . Кроме того, для установления механизма горения определялось влияние плотности образцов на зависимость $u_m(p)$ и проводились дериватографические исследования.

На рис. 1 в логарифмических координатах представлены кривые $u_m(p)$ для стехиометрических смесей бурого угля с изученными нитратами. Отметим, что для смесей с нитратами натрия, калия, аммония, бария и кальция $p_{\text{пр}} = 0,1; 0,3; 2,5; 3,0; 20$ МПа соответственно. Из рис. 1 видно, что при $p = 3 \div 20$ МПа с наибольшей скоростью горел состав KNO_3 , а при более высоких давлениях эффективность изученных нитратов соответствовала ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Ba} > \text{NH}_4 > \text{Ca}$.

На рис. 2, 1, 2 представлены данные по влиянию плотности образцов. Видно, что скорость горения образцов с малой плотностью меньше, чем у образцов, спрессованных до плотности, близкой к теоретической, что означает в соответствии с [17] протекание ведущей реакции в конденсированной фазе. На рис. 2, 3, 4 показана аналогичная зависимость для стехиометрической смеси с нитратом бария. Здесь менее плотная смесь горела с большей скоростью. Это могло быть обусловлено переходом горения на конвективный режим (на фотографиях видны микропроскоки горения в глубь образца).

Изучение термического распада в неизотермических условиях может пролить свет на механизм химических реакций, протекающих при горении в конденсированной фазе [14]. В настоящей работе исследовался распад на дериватографе венгерской фирмы MOM. Помимо нитратов с углем изучен распад последнего в чистом виде.

Условия проведения опытов: исследуемая навеска составляла $5 \cdot 10^{-4}$ кг, скорость нагрева 6 К/мин. В опытах определялась температура начала и конца распада, а также ее значение при максимальной скорости распада. Найдена скорость распада по стадиям (по убыли массы в минуту) и тепловой эффект реакции — по кривой дифферен-

Т а б л и ц а 1

Характеристики термического распада смесей бурого угля с нитратами

Нитраты	Стадия распада	T _p , К			η, %	v, %/мин	Q, кДж/кг
		Начало	При максим. скорости	Конец			
—	I	323	—	453	17	0,78	
	II	453	—	773	82	1,53	
NaNO ₃	I	313	—	453	7	0,3	~700
	II	568	593	628	24	2,4	
	III	628	663	703	18	1,44	
KNO ₃	I	313	—	453	7	0,3	~500
	II	593	623	653	18,5	1,85	
	III	653	—	723	3,5	0,32	
Ba(NO ₃) ₂	I	323	—	453	8	0,3	~400
	II	513	653	693	18	0,7	
	III	693	—	923	4	0,16	
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	I	318	—	453	30	1,4	~430
	II	453	—	753	30	0,6	
NH ₄ NO ₂	I	463	—	583	95	4,3	~780

П р и м е ч а н и е. T_p — температура распада, Q — теплота распада.

циального термического анализа (ДТА) из известного соотношения $H' = H'' \frac{h'' S'}{h' S''}$, где H', H'' и h', h'' — теплоты плавления (реакции) и навески исследуемого и стандартного веществ; S' и S'' — площади пиков, соответствующие тепловому эффекту распада этих веществ. В качестве стандартных веществ использовались нитраты калия, натрия и аммония, теплоты плавления которых взяты из [19].

В табл. 1 представлены полученные результаты. На рис. 3, а показана дериватограмма распада бурого угля. Видно, что при T = 323 К начинается окисление (о чем свидетельствует экзопик на кривой ДТА) летучих веществ — смолистых примесей, которые находятся в порах угля, со скоростью v = 0,78%/мин. К моменту T = 453 К процесс заканчивается, при этом убыль массы η = 17%. Далее в интервале T = 453 ÷ 773 К уголь окисляется кислородом воздуха при v = 1,53%/мин, процесс сопровождается экзоэффектом.

В интервале T = 313 ÷ 453 К в смеси бурого угля с нитратом натрия (рис. 3, б) окисляются летучие со скоростью 0,3%/мин (экзоэффект на кривой ДТА). При T = 568 ÷ 578 К нитрат натрия пла-

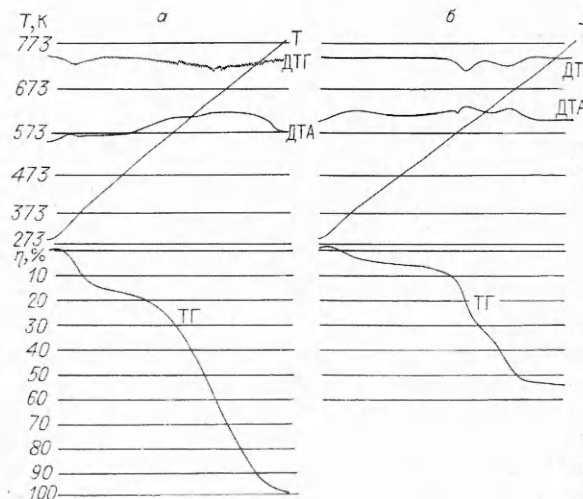
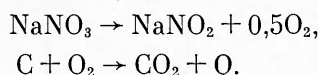
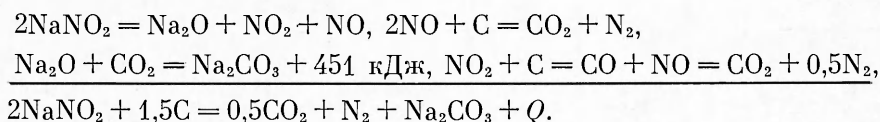


Рис. 3. Дериватограммы распада бурого угля (а) и стехиометрической смеси бурого угля с нитратом натрия (б).

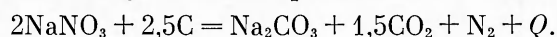
вится и начинается интенсивное взаимодействие последнего с углем. На первой стадии ($T = 568 \div 628$ К) $v = 2,4\%$ /мин, при этом нитрат натрия распадается на нитрит и кислород, который начинает окислять уголь (первый экзопик на кривой ДТА):



На второй стадии распадается нитрит натрия и окисляется уголь оксидами азота с $v = 1,44\%$ /мин:



Суммарное уравнение двустадийного распада имеет вид



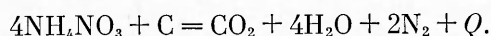
Согласно этой реакции, распад составляет 47%, а количество твердого остатка равно 53%. Процесс заканчивается при $T = 703$ К. Следует отметить, что на обеих стадиях процесс сопровождается выделением тепла (на кривой ДТА регистрируются экзопики), суммарное количество которого $Q \approx 700$ кДж/кг.

Аналогично окисляется уголь нитратом калия, но стадийность процесса выражена слабее. При $T = 313 \div 453$ К окисляются летучие. Вблизи температуры плавления (607 К) $T \approx 583$ К, начинается окисление угля, которое протекает в интервале $T = 593 \div 653$ К с $v = 1,85\%$ /мин, а затем при $T = 653 \div 723$ К процесс замедляется ($v = 0,32\%$ /мин). Суммарная реакция окисления может быть выражена уравнением



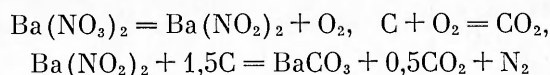
согласно которому распад равен 40,5%, что близко к результатам дериватографии; $Q = 550$ кДж/кг.

Нитрат аммония окисляет уголь также в две стадии, поскольку и его распад идет через образование нитрита. Однако стадии выражены нечетко. В интервале $T = 463 \div 583$ К распад идет с $v = 4,9\%$ /мин, при этом он сопровождается экзoeffектом $Q \approx 780$ кДж/кг. Суммарное уравнение распада:



Смесь нитрата бария с углем распадается иначе. Своеобразие заключается в том, что, имея температуру плавления 805 К, нитрат бария плавится уже при 648 К [20]. При нагревании выше 873 К он переходит сначала в азотистокислый барий ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$), который плавится при $T \approx 493$ К. Поэтому при нагревании температура начала его плавления значительно ниже истинной.

Нагревание смеси нитрата бария с углем в интервале $T = 513 \div 693$ К приводит к быстрому окислению угля ($v = 2\%$ /мин), а при $T = 693 \div 923$ К — к медленному дореагированию ($v = 0,6\%$ /мин). Реакции выражаются уравнениями



и суммарно $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2,5\text{C} = \text{BaCO}_3 + 1,5\text{CO}_2 + \text{N}_2$. Теоретически распад составляет 32%, что хорошо согласуется с дериватограммой; $Q = 400$ кДж/кг.

При распаде нитрата кальция, содержащего 4 молекулы воды, на дериватограмме первый пик на кривой ДТГ соответствует конгруэнтному плавлению. Дегидратация идет ступенчато с образованием безводного кальция при 453 К, который устойчив до 773 К. Эндoeffект при

Т а б л и ц а 2

Параметры горения стехиометрических смесей бурого угля с нитратами

Состав смеси	δ	$p_{пр}$, МПа	B	ν	p , МПа
$\text{NaNO}_3 + 18,9\% \text{ C}$	0,92	0,1	0,162	0,46	1—100
$\text{KNO}_3 + 16,44\% \text{ C}$	0,96	0,3	0,363	0,31	0,1—100
	0,29	—	0,046	0,637	0,1—30
	—	—	0,605	0,165	30—100
$\text{Ba(NO}_3)_2 + 13,2\% \text{ C}$	0,89	$\sim 3,0$	0,062 0,078	0,53 0,52	5—30 30—100
	0,51	$\sim 2,7$	0,0036 0,171 39,51	1,309 0,514 —0,347	2,5—10 10—50 50—100
$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 14,4\text{C}$	0,98	20	$8,2 \cdot 10^{-5}$	1,41	20—100
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9,04\% \text{ C}$	1,0	2,5	0,0357	0,578	5—100

$T = 834 \text{ K}$ отвечает его плавлению. Этот процесс сопровождается частичным разложением нитрата с образованием нитрита. Одновременно нитрат разлагается до CaO . При $T = 873 \text{ K}$ фаза состоит из нитрата, нитрита и оксида кальция [21]. В составе с углем при $T = 318 \div 453 \text{ K}$ удаляется вода (30% убыли массы). Далее в диапазоне $T = 453 \div 753 \text{ K}$ происходит распад нитрата Ca , как описано выше, и окисление угля. При $T = 753 \text{ K}$ общая убыль массы составляет 60%, что отвечает реакции $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{C} = \text{CaCO}_3 + \text{N}_2 + 1,5\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Скорость реакции окисления невысока — 0,6%/мин; $\bar{Q} = 430 \text{ кДж/кг}$.

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов видно, что с наибольшей скоростью разлагается смесь нитрата аммония с углем, затем следуют составы с нитратами натрия, калия, бария и кальция. Тепловые эффекты реакций располагаются в той же последовательности.

В табл. 2 представлены экспериментальные характеристики горения: значения B и ν в уравнении горения $u_m = Bp^\nu$ и указан интервал давления, в котором это уравнение выполняется. Для образцов большой плотности (близкой к теоретической) величина ν , как правило, невелика и лежит в пределах 0,2—0,6. Малое ν свидетельствует о том, что реакция, определяющая скорость горения, протекает в ж-фазе [12]. Как отмечалось выше, влияние плотности на массовую скорость горения на примере смеси с нитратом калия подтверждает это предположение.

Как показано на рис. 1, изученные смеси располагались в порядке уменьшения скорости горения, а следовательно, в порядке уменьшения каталитической эффективности изученных нитратов металлов и аммония в следующий ряд: $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{NH}_4 \rightarrow \text{Ca}$. В такой же последовательности увеличивалось предельное давление горения (см. табл. 2), т. е. уменьшалась способность к горению.

Посмотрим, наблюдается ли параллелизм Q и u_m . Из табл. 1 и 2 видно, что для щелочных и щелочно-земельных металлов такой параллелизм есть. Так, Q уменьшалась от Na к Ca и составляла для нитратов натрия, калия, бария и кальция $\sim 700, 550, 400$ и 430 кДж/кг соответственно.

Рассмотрим теперь, как влияет природа горючего на u_m . В табл. 3 представлены скорости горения изученных и аналогичных смесей с древесной мукой и древесным углем [1] при $p = 10 \text{ МПа}$. Сопоставление полученных результатов показывает, что природа горючего играет существенную роль при горении. Так, составы с древесным углем и нит-

Т а б л и ц а 3

Влияние природы горючего на предельное давление и скорость горения стехиометрических смесей

Горючее	Окислитель	$p_{пр}$, МПа	u_M , кг/(м ² ·с)
Бурый уголь	NaNO ₃	0,1	13,5
	KNO ₃	0,3	15,0
	NH ₄ NO ₃	2,5	4,8
Древесный уголь	NaNO ₃	0,1	19
	KNO ₃	0,1	19
	NH ₄ NO ₃	0,1	13
Древесная мука	NH ₄ NO ₃	3,0	4,6

Примечание. Значение u_M при $p = 10$ МПа.

ратами натрия, калия и аммония горели, начиная с атмосферного давления, в то время как с бурым углем горела при $p = 0,1$ МПа только смесь с NaNO₃. Кроме того, все изученные составы с древесным углем горели с большей скоростью, чем подобные с бурым углем¹. Исключением составляет NH₄NO₃ с древесной мукой, которая горела практически с той же скоростью, что и с бурым углем. Тот факт, что щелочные металлы оказывали каталитическое действие на процесс горения составов с бурым углем, показывает сопоставление данных для таковых с нитратом аммония и нитратами NaNO₃ и KNO₃. Последние имели меньшее значение $p_{пр}$ и большую скорость горения, чем с NH₄NO₃.

В заключение отметим, что наибольшее каталитическое влияние на горение оказывали соли щелочных металлов — натрия и калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазкова А. П., Казарова Ю. А., Суслов А. В. *Archiwum termodynamiki i Spalania*, 1978, 9, 4, 591.
2. Weng — Yang Wen. *Catalysis Rev. Sci. Eng.*, 1980, 22, 1, 1.
3. Taylor H. S., Neville H. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 2055.
4. Blayden H. E., Rilley H. L. *Fuel.*, 1943, 22, 3, 64.
5. Arthur J. R., Bowring J. R. *J. de Chimie Physique et de Physicochimie Biologique*, 1950, 47, 540.
6. Riley H. L. *Ibid.*, p. 565.
7. Krieg. Declerck, Perier et Francois. *Mem. des Poudres*, 1953, 35, 335.
8. Okada H., Kumagai S. *The fourth Intern. Symp. on Combustion Processes. Czestochowa. Poland*, 1975.
9. Андреев К. К., Глазкова А. П. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
10. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
11. Strickland-Constable R. F. *J. de Chimie Phys.*, 1950, 47, 3—4, 322.
12. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
13. Воробьев А. В., Глазкова А. П., Каплинский Л. А. и др. — В кн.: Окислы азота в продуктах сгорания топлив. — Киев: Наук. думка, 1981.
14. Глазкова А. П., Савельев А. В., Казарова Ю. А. *Archiwum combustions*, 1982, 2, 1, 67.
15. Jungten H., van Heek H. *Kohlevegung. München.*, K. Shiming, 1981.
16. Глазкова А. П., Терешкин И. А. *ЖФХ*, 1965, 35, 7, 1622.
17. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1957.
18. Глазкова А. П., Казарова Ю. А., Савельев А. В. *Хим. физика*, 1982, 1, 4, 553.
19. Глушко В. П. Термические константы веществ. Справочник, вып. 3. — М.: ВИНТИ, 1968.
20. Шилинг Н. А. Курс дымных порохов. — М.: Оборонгиз, 1940.
21. Момот О. А., Саибова М. Т. *Узб. хим. журнал*, 1976, 2, 11.

Поступила в редакцию 28/IV 1986,
после доработки — 2/III 1987

¹ Следует указать, что расчетные характеристики Q и T_T с древесным углем больше, чем с бурым.