

тицы; q_2 — тепловой эффект реакции; Q_p — тепло, выделяющееся в единицу времени в объеме частицы; t — время; m_2 — масса, молекулы окисла; σ — постоянная Стефана — Больцмана; ε — интегральная степень черноты. В случае нагрева частицы под действием электромагнитного излучения $Q_p = \pi R^2 K_\pi I$ [1], где K_π — коэффициент поглощения; I — интенсивность излучения. Температура квазистационарного горения частицы находится из (2) при равенстве нулю левой части уравнения.

Изменение массы M частицы можно найти, проинтегрировав уравнение

$$dM/dt = -4\pi R^2 v_4 n_\infty c_{1\infty} m_4 / v_1 \Delta. \quad (3)$$

Из (3) видно, что скорость горения [1]

$$K_s = -v_4 n_\infty c_{1\infty} m_4 / v_1 \Delta.$$

Интегрирование (3) нужно проводить совместно с решением (2).

С помощью (2) и (3) оценено время сгорания в воздухе частицы угля с $R_0 = 100$ и 80 мкм под действием излучения CO_2 -лазера с интенсивностью $I = 3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^6$ Вт/м, которое оказалось равным соответственно $t_s = 0,41$ и $0,32$ с.

Эти времена удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями $t_s = 0,45$ и $(0,2 \div 0,7)$ с, полученными соответственно в работах [6, 7], где наблюдалось горение частиц угля с $R_0 = 100$ мкм [6] и $R_0 = 80$ мкм [7]. Расчеты проведены при $\rho_i = 1,4 \cdot 10^3$ кг/м³, $q_2 = -4 \cdot 10^6$ Дж/кг. Значения κ , D при различных температурах взяты из [8]. Величина h оценивалась по формуле, взятой из [9]

$$h = K^* \exp [E/R \cdot (1/T^* - 1/T)],$$

где $K^* = 0,315$ м/с; $T^* = 1240$ К; $E = 126000$ Дж/моль; $R = 8,31434$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная.

Поступила в редакцию 4/III 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Букатый, А. Н. Сагалаков и др. ФГВ, 1979, 15, 6, 46.
2. С. К. Ло. РТК, 1974, 12, 11, 192.
3. В. М. Гремячин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1975, 11, 3, 366.
4. Н. А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Д. Гиршфельдер, Ч. Картис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
6. В. И. Букатый, И. А. Суторихин. Матер. 6-го Всес. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1980.
7. А. В. Кузиковский, В. А. Погодаев. ФГВ, 1977, 13, 5, 783.
8. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
9. Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М.: Госэнергоиздат, 1958.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДОГОРАНИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ОГНЕУПОРОВ

А. Г. Зеньковский, Н. И. Горбань

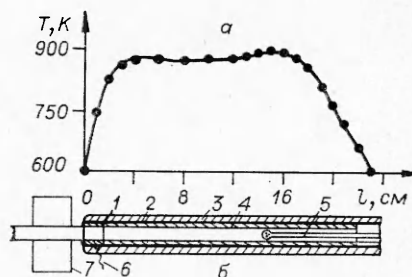
В. Г. Насонов, В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон,

(Москва)

Известно [1], что при горении топлива вблизи керамических поверхностей удастся достигнуть более эффективного сжигания горючей смеси, чем в случае сжигания в свободном пространстве. В практике широко применяется этот способ сжигания топлив, что обуславливает особый интерес к выявлению его механизма.

Рис. 1. Температурный профиль печи (а) и общая схема эксперимента (б).

1 — вставка из исследуемого огнеупорного материала; 2 — кварцевый реактор; 3 — электропечь сопротивления; 4 — трубка из кварцевого стекла; 5 — подвижный капилляр; 6 — термопара; 7 — резонатор ЭПР.



Наиболее просто и надежно механизм горения вблизи керамической поверхности может быть изучен для реакции водорода с кислородом при низких давлениях в силу наибольшей достоверности механизма гомогенного горения водорода в этих условиях. Влияние различных огнеупоров на скорость горения водорода вблизи первого предела самовоспламенения при давлении $p = 1$ торр изучалось в [2], где показано, что скорость реакции и глубина превращения в замкнутом сосуде резко возрастают при внесении в него насадок из огнеупоров. Скорость и глубина превращения зависят от материала насадок и существенно возрастают при активации керамики окислами некоторых металлов. В этой работе предполагалось, что эффективное горение вблизи поверхности является чисто гетерогенным. Однако имеются два качественно разных механизма действия керамических поверхностей [2—5]:

1) каталитическое действие — реакция полностью протекает на поверхности;

2) увеличение скорости гомогенной реакции, связанному с возрастанием концентраций активных центров (H , O , OH) в газе за счет активирующего действия поверхности.

Исследование этих механизмов для различных процессов окисления, различных поверхностей и условий проводилось в большом числе работ (см., например, [2—5]). Что же касается горения водорода в присутствии керамических поверхностей, то, насколько нам известно, выбор между каталитическим механизмом и механизмом активации гомогенного горения до сих пор не был сделан, несмотря на большое число экспериментальных данных по скорости этого процесса [2].

Цель настоящей работы — определение характера воздействия керамических поверхностей на горение водорода с кислородом при низких давлениях путем одновременной регистрации продукта реакции — воды и атомов водорода и кислорода методом ЭПР в газовой фазе. Такой подход применялся ранее (см., например, [4]), что позволило доказать наличие гетерогенного разветвления, сопровождающегося вылетом радикалов в объем. Кроме того, в опытах измерялся разогрев поверхности.

Наибольший практический интерес представляет вопрос о дожигании топлива на керамической поверхности. Для решения этого вопроса керамическая поверхность вводилась в область уже развившейся реакции в струевых условиях на выходе из гомогенного реактора (рис. 1). В контрольных экспериментах керамические вставки заменялись на вставку из кварцевого стекла. Реактор из кварцевого стекла помещался в печь с температурой ~ 800 К. Вставка располагается в области падения температуры от 770 до 600 К. Предварительно перемешанная смесь $2H_2 + O_2$ подавалась в реактор через подвижный капилляр. Исследования проводились при $p = 6$ торр и объемной подаче газовой смеси $380 \text{ см}^3/\text{с}$ на вставках из корунда, кварцевого огнеупора и шамота. Внутренний диаметр реактора и вставок — 1 см, длина вставок — 1,6 см.

При установке капилляра на выходе из печи достигалась значительная степень превращений $\sim 45\text{—}50\%$ (рис. 2, а), поскольку поступающая из него горючая смесь попадала в печь в результате обратной диффузии. Продукты реакции вымораживались за резонатором спектрометра ЭПР, и их концентрация определялась по давлению H_2O после ее размораживания. Разогрев наружной поверхности вставок измерялся термопарой.

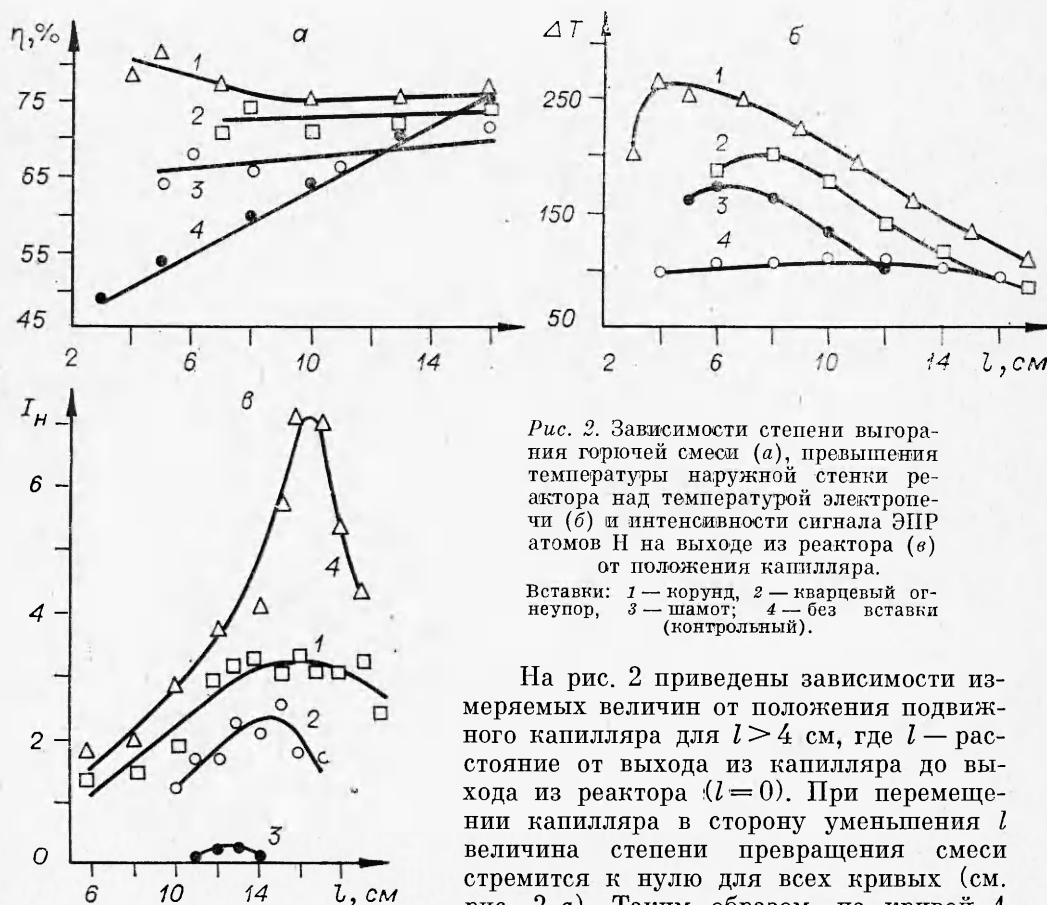


Рис. 2. Зависимости степени выгорания горючей смеси (*a*), превышения температуры наружной стенки реактора над температурой электропечи (*б*) и интенсивности сигнала ЭПР атомов Н на выходе из реактора (*в*) от положения капилляра.
Вставки: 1 — корунд, 2 — кварцевый огнеупор, 3 — шамот; 4 — без вставки (контрольный).

На рис. 2 приведены зависимости измеряемых величин от положения подвижного капилляра для $l > 4$ см, где l — расстояние от выхода из капилляра до выхода из реактора ($l=0$). При перемещении капилляра в сторону уменьшения l величина степени превращения смеси стремится к нулю для всех кривых (см. рис. 2, *a*). Таким образом, на кривой 1 имеется максимум в области $l \approx 4,5$ см.

Зависимости для атомов О идентичны зависимостям для атомов Н и здесь не приводятся. При перемещении капилляра против потока газа степень превращения в контрольном реакторе возрастает от 50 до 75%, а концентрация атомов Н в резонаторе спектрометра ЭПР увеличивается в 4 раза. Разогрев контрольной вставки составляет примерно 100° и в условиях эксперимента мало зависит от положения капилляра.

Наиболее ярко действие керамических поверхностей проявляется при близком расположении вставки и капилляра, когда степень превращения в контрольном реакторе составляет 50%. Введение вставок сопровождается существенным возрастанием концентрации воды, разогревом поверхности вставок и падением концентрации атомов. В случае шамота атомы практически полностью исчезают. Очевидно (по крайней мере для шамота), что здесь наблюдается каталитический механизм поверхностного горения. При введении вставок из корунда и кварцевого огнеупора падение концентрации атомов невелико. Однако поскольку происходит увеличение температуры газа (см. рис. 2, *б*), можно сказать, что эти вставки не увеличивают, а уменьшают скорость гомогенного процесса, ибо для чисто гомогенного горения рост температуры должен сопровождаться ростом концентрации атомов. Сам разогрев обусловлен гетерогенной каталитической реакцией и в случае этих поверхностей каталитический механизм также является преобладающим.

Наибольший разогрев наблюдается на корундовой вставке, а наименьший — на шамотной. Это коррелирует с количеством дополнительно образующейся на вставках воды. Тепловыделение, связанное с гетерогенной рекомбинацией атомов на вставках, существенно меньше, чем энергосодержание в каталитическом горении. Сравнение рис. 2, *a—в* показывает,

что разогрев вставки коррелирует со скоростью образования воды, а не с рекомбинацией атомов. Характерно, что в случае контрольного реактора при изменении расстояния между капилляром и контрольной вставкой на 1,6 см (длина вставки) изменение концентрации воды примерно в 10 раз меньше, чем образуется на исследуемых вставках, хотя концентрация атомов в контрольном реакторе больше. Это также подтверждает каталитический характер горения на вставках.

При удалении капилляра от вставки падает количество дополнительно образующейся на вставке воды и одновременно разогрев вставки. При выбранной длине вставки количество образующейся на ней воды ограничено. Однако увеличение длины вставки до 3,2 см таким образом, что вторая ее часть находится в зоне более высокой температуры, приводит к полному выгоранию. Полного выгорания можно достичь и в том случае, если вставку длиной 1,6 см поместить в центре реактора в зону более высокой температуры. Этот факт говорит о возможной пассивации поверхности водой в случае короткой вставки, помещенной в зону низкой температуры. Этим, по-видимому, можно объяснить наличие максимума значения выгорания смеси при $l \sim 4,5$ см для корунда. Действительно, при малом расстоянии между вставкой и капилляром на нее поступает больше горячего, чем при удалении капилляра. Разогрев в этом случае выше и пассивирующее действие продуктов меньше. Если же на вставку поступает больше воды, чем это необходимо для ее пассивации при данной температуре, поверхностное горение затормаживается.

Остановимся на вопросе о гибели атомов на керамических огнеупорах в условиях горения. На шамотной вставке этот процесс очень эффективен. На корунде и кварцевом огнеупоре падение концентрации атомов происходит по-разному в зависимости от условий. Когда капилляр удален от вставки (поверхностного горения нет), атомов гибнет больше, чем при протекании поверхностного горения. Это означает, что в случае корунда и кварцевого огнеупора при поверхностном горении может происходить частичная компенсация эффективной гибели атомов. При этом концентрация воды у поверхности вставок практически одинакова. Поэтому спад эффективной гибели при уменьшении концентрации атомов, поступающих на вставку, вероятнее всего следует объяснить их генерацией при поверхностном горении.

Поверхностная генерация атомов, если она и существует в данном случае, никак не определяет образования дополнительных количеств воды. Одновременная регистрация активных центров, продуктов и разогрева реакции показывает, что процесс эффективного догорания водорода на трех исследованных поверхностях протекает в основном по каталитическому механизму и не связан с активирующим влиянием поверхности на скорость гомогенного горения.

Настоящая работа является первым качественным исследованием характера воздействия керамических огнеупоров на процесс дожигания водорода. Количественное изучение механизма воздействия огнеупоров на процесс горения в целом, включая начальную стадию, требует постановки дальнейших исследований.

Поступила в редакцию 24/VI 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Зеньковский, В. В. Костяков и др. Газовая промышленность, 1978, 6, 35.
2. М. Б. Равич. Поверхностное беспламенное горение. М.—Л., 1949.
3. М. Б. Поляков. ЖФХ, 1932, 3, 201.
4. Э. А. Оганесян, И. А. Варданын, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1973, 212, 406.
5. В. В. Азатын, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, 13, 17.