

эксперимента. Однако в литературе по ячеистым пламенам отсутствуют точные данные о продольных скоростях движения линий излома, что в настоящее время препятствует экспериментальному подтверждению формулы Гюгонио.

Итак, в численных экспериментах обнаружено существенно нелинейное свойство фронта пламени детектировать амплитудно-модулированный гидродинамический поток. Обнаружено, что в результате продольного движения и возможного слияния между собой линий излома, они распределяются на пламени в строгом соответствии с длиной волны модулирующей гармоник. Установлено, что детектирование сопровождается пульсациями площади поверхности фронта пламени или, другими словами, эффективной скорости горения.

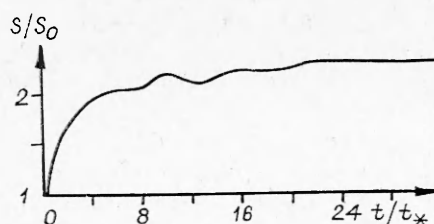


Рис. 4. Изменение со временем площади поверхности фронта пламени, распространяющегося в модулированном потоке горючей смеси.

Поступила в редакцию 2/XI 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Peterson, H. W. Emmons. Phys. Fluids, 1961, 4, 4.
2. К. И. Щелкин. УФН, 1965, 87, 2.
3. G. Markstein. J. Chem. Phys., 1952, 20, 6.
4. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1966, 1.
5. Я. Б. Зельдович. Структура и устойчивость стационарного и ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1979.
6. Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов, Н. И. Кидин и др. Гидродинамика течения и устойчивость искривленного фронта при распространении пламени в каналах. Препринт ИИПМ АН СССР. М., 1980.
7. G. I. Sivashinsky. Acta Astronautica, 1977, 4, 1177.
8. D. M. Michelson, G. I. Sivashinsky. Acta Astronautica, 1977, 4, 1207.
9. Дж. Г. Маркштейн. Нестационарное распространение пламени. М.: Мир, 1968.
10. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
11. Б. Е. Рогоза. ФГВ, 1982, 18, 3.
12. Б. Л. Рождественский, Н. Н. Яненко. Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. М.: Наука, 1978.
13. Н. Н. Кузнецов, Б. Л. Рождественский. УМН. 1959, 14, 2 (86).
14. G. K. Batchelor. Proc. Roy. Soc. 1952, A213, 114.
15. Б. Е. Рогоза. Тез. док. на Семинаре «Механика и физика плазмы и газовых потоков (Аэродинамика горения газов)». Рига, 14—18 декабря 1981.

ОБ ОКИСЛЕНИИ УГЛЯ НИТРИТАМИ И НИТРАТАМИ

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

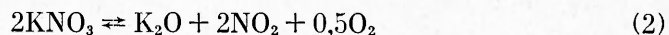
Как уже отмечалось [1], изучение закономерностей окисления угля различными окислителями в процессе горения интересно не только для установления механизма горения смесевых систем, но и для понимания процессов, имеющих место при сжигании угля в различных промышленных устройствах.

В работах [1, 2] изучалось горение простейших стехиометрических смесей нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония с углем. Подобные смеси можно рассматривать как простейшую модель гетерогенного окисления углерода окислами азота. Известно, однако, что реакционная способность окислов азота при окислении водорода, например, падает в ряду: N_2O , NO_2 , NO [3].

Распад нитратов в соответствии с литературными данными протекает через образование нитритов [4, 5] с выделением кислорода. Дальнейшее разложение нитритов, согласно [6, 7], может протекать по схеме



При горении в силу более высоких температур могут и непосредственно образовываться окисел металла и NO_2 из нитрата, например, по реакции



из-за усиления поляризующих свойств иона калия с ростом температуры [8].

В зависимости от того, какие окислы азота будут образовываться при горении смесей нитратов и нитритов металлов с углем, можно было ожидать и различий в скоростях их горения. Если лимитирующей стадией является распад нитрита по реакции (1), скорости горения стехиометрических смесей нитратов и нитритов с углем должны совпадать, а в случае распада нитрата по реакции (2) смеси нитратов с углем должны гореть быстрее из-за отсутствия в продуктах распада менее реакционноспособной окиси азота.

С целью проверки этих предположений в настоящей работе изучено горение стехиометрических смесей нитритов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония с углем. Полученные результаты сопоставлены с данными для аналогичных смесей с нитратами. Кроме того, для установления механизма горения исследовалось влияние плотности образцов на массовую скорость горения. Для выявления каталитической роли самого угля в процессе горения изучались смеси, в которых уголь заменялся на древесную муку.

Рассматривалась также роль катализаторов в процессе горения, когда они вводились в смесь в виде нитритов металлов, выполняя одновременно и роль окислителя, и при добавлении их к стехиометрическим смесям. Наконец, для выявления роли процессов, протекающих при горении в конденсированной фазе, и для установления корреляции между термическим распадом и горением в работе проведено дериватографическое исследование распада нитритов и смесей на их основе и полученные данные сопоставлены с аналогичными результатами по распаду нитратов и их смесей [9]. Рассмотрена также связь между термохимическими характеристиками и скоростью горения и механизм влияния катализаторов.

Скорости горения изучаемых стехиометрических смесей¹ определялись в бомбе постоянного давления на 100 МПа по фотографической методике, описанной ранее [10]. Использовались нитриты марки ЧДА, уголь марки БАУ (березовый активированный уголь) и черенковая сера. Размер частиц применявшихся веществ был менее 100 мкм. Опыты проводились в плексигласовых трубках внутренним диаметром 0,007 м и толщиной стенок 0,001 м (когда плотность была близкой к теоретической) или в стеклянных трубках диаметром 0,016—0,017 м и толщиной стенок 0,001 м (при малой плотности образцов). Иногда применялись образцы прямоугольного сечения $0,007 \times 0,008 \times 0,024$ м, изолированные с боковой поверхности перхлорвиниловым лаком. Массовое содержание добавки в смеси составляло 5% (сверх 100%). За критерий эффективности каталитического действия добавки принят коэффициент катализа K [11], равный отношению массовых скоростей горения катализированной и исходной смесей. Если $K > 1$, то добавка катализирует горение, при $K < 1$ — ингибирует его.

Закон горения выражался общепринятым уравнением $u_m = Bp^\nu$, где p — давление; B , ν — коэффициенты.

¹ Исключение представляли смеси на основе нитрита аммония. Поскольку последний имеет нулевой кислородный баланс, то после добавления к нему 7—10% угля или древесной муки смесь имела отрицательный кислородный баланс.

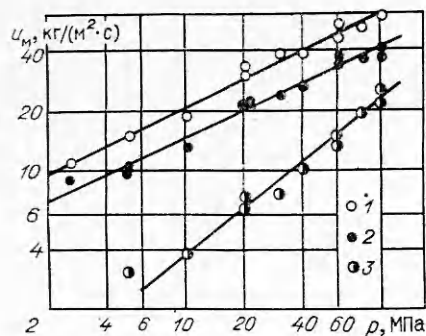


Рис. 1.

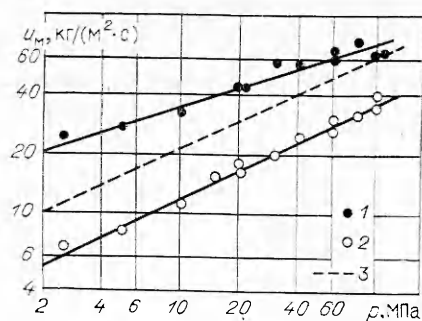


Рис. 2.

Термическое разложение изучалось в неизотермических условиях на дериватографе венгерской фирмы МОМ. Скорость нагревания составляла 15—18 град/мин (в некоторых опытах 6 град/мин), масса навески — $1 \cdot 10^{-4}$ кг, за исключением нитрита аммония, для которого она равнялась $2 \cdot 10^{-5}$ кг, так как при большей навеске имели место вспышки.

На рис. 1, 1—3 представлены зависимости скорости горения от давления смесей нитритов натрия, калия и бария с углем. Следует отметить, что смеси с нитритами натрия и калия горят при атмосферном давлении, а предельное давление для смеси с нитритом бария составляет 2,5 МПа. С наибольшей скоростью горела смесь с нитритом натрия, а наименьшей — с нитритом бария.

Нитрит аммония, согласно [12], горел при атмосферном давлении (плотность образцов 1000 кг/м^3) со скоростью $0,36 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, в настоящих опытах при плотности образцов 1170 кг/м^3 $u_m = 0,48 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$. При более высоких давлениях наблюдались проскоки горения в глубь вещества и скорость горения определить не удалось. Аналогичная картина наблюдалась и для смеси нитрита аммония с углем (10%), u_m этой смеси при атмосферном давлении составила $0,91 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, при более высоких давлениях отмечались проскоки горения как для образцов малой плотности, так и для спрессованных до относительной плотности 0,93—0,94. Для смеси нитрита аммония с древесной мукой (10%) при атмосферном давлении $u_m = 0,41 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, т. е. в два с лишним раза меньше, чем для аналогичной смеси с углем.

Для выяснения роли иона при горении смесей на основе солей азотистой кислоты сопоставим скорости горения при атмосферном давлении (поскольку скорость горения смесей на основе нитрита аммония при более высоких давлениях определить не удалось). Так, смесь нитрита калия с углем горела со скоростью $1,46 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, а для смеси нитрита аммония с углем $u_m = 0,91 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$, т. е. в 1,6 раза медленнее. Большая скорость горения смеси на основе нитрита калия обусловлена каталитическим влиянием калия при окислении угля окислами азота в процессе горения. Отметим также, что чистый нитрит аммония в свою очередь горел в 1,9 раза медленнее, чем смесь его с углем, что свидетельствует о каталитическом влиянии угля на горение нитрита аммония.

Поскольку уголь оказывает каталитическое влияние на процесс горения, поставлены опыты со стехиометрическими смесями, в которых древесный уголь заменялся на древесную муку. Кроме того, изучены смеси, к которым в качестве катализатора добавлялась сера. На рис. 2 представлены зависимости $u_m(p)$ для смесей на основе нитрита натрия с углем (3), углем и 5% серы (1) и с древесной мукой (2). Видно, что сера увеличивает скорость горения смеси с углем во всем изученном диапазоне давлений, смесь с древесной мукой горит со значительно меньшей скоростью, чем с углем. Аналогичная картина наблюдалась и для смесей на основе нитрита калия.

Количественные данные по каталитическому влиянию серы на горение смесей нитритов калия и натрия с углем в координатах $K(p)$ пред-

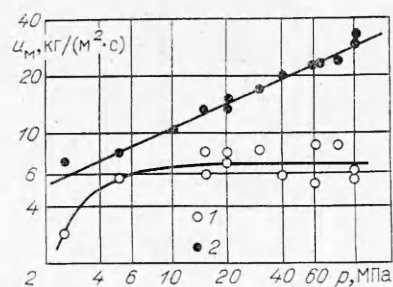
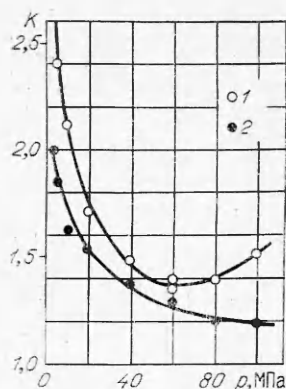


Рис. 4.

Рис. 3.

ставлены на рис. 3, 1, 2. Для смеси с нитритом калия (см. рис. 3, 1), горящей с меньшей скоростью, каталитические эффекты выражены сильнее. Так, в области низких давлений добавление серы увеличивало u_m в 2,6 раза (для смеси с нитритом натрия $K = 2,2$). С ростом давления значения K резко уменьшаются, но для смеси с нитритом калия кривая проходит через минимум при $p = 60 \div 80$ МПа, а для смеси с нитритом натрия наблюдается падение значения K с ростом давления.

Для установления механизма горения указанных систем поставлены опыты по влиянию плотности на массовую скорость горения на примере смесей нитрита калия с углем и древесной мукой. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты для смеси с древесной мукой при малой (1) и большой (2) плотности. Эти данные показывают, что образцы с малой плотностью горят значительно медленнее, чем спрессованные до плотности, близкой к теоретической. Это означает, согласно теории [13], что реакция, определяющая скорость горения, протекает в конденсированной фазе. Аналогичная картина имела место и при горении смеси нитрита калия с углем с тем лишь отличием, что разница в скорости горения образцов большой и малой плотности была меньше, но также, как и для смеси с древесной мукой, спрессованные образцы горели с большей скоростью. Смесей нитрита бария с углем не горели при малой плотности даже при 100 МПа.

В табл. 1 представлены расчетные данные термохимических характеристик изученных смесей, а также количественные данные параметров горения: значения коэффициентов B и ν в уравнении горения, интервал давлений, в котором оно выполняется, и значения скоростей горения при атмосферном давлении. Для сравнения приведены аналогичные данные для смесей с нитритами из работы [1]. Из таблицы видно, что скорости горения смесей нитратов с углем и соответствующих смесей с нитритами практически одинаковы, хотя их максимальные теплоты и температуры горения различны. Это свидетельствует о том, что скорость горения не определяется максимальной температурой. Однако смесь нитрата бария с углем [2] горела с большей скоростью, чем аналогичная смесь с нитритом бария. Это обусловлено, по-видимому, тем фактом, что нитрит бария содержит кристаллизационную воду, а последняя оказывает ингибирующее влияние на процесс горения.

Рассмотрим взаимосвязь между u_m и значениями коэффициентов B и ν в уравнении горения. Как видно из рис. 1—3, u_m уменьшалась в ряду нитритов в следующей последовательности: Na, K, Ba. Это связано с уменьшением значения B (см. табл. 1). Меньшая скорость горения с древесной мукой также обусловлена тем же. Напротив, увеличение u_m при добавлении серы связано с возрастанием B .

Реакции, определяющие скорость горения смесей нитритов калия с древесной мукой и углем, протекают в конденсированной фазе. Анализ полученных результатов показывает, что уменьшение доли реакций, протекающих в конденсированной фазе, приводит к падению u_m и наоборот.

Таблица 1

Расчетные термодинамические и экспериментальные характеристики горения стехиометрических смесей нитратов и нитритов с углем и древесной мукой

Состав смеси	Объем газов, м ³ /кг	Теплота го- рения, кДж/кг	Температура горения, К	Плотность образца, кг/м ³	<i>B</i>	<i>v</i>	Интервал давлений, МПа
NaNO ₂ + 15% C	0,36	2460	1960	1836—1894	0,241	0,47	2,5—100
NaNO ₃ + 15% C	0,39	2410	2400	1700—2000	0,100	0,615	0,1—80
NaNO ₂ + 22,7C ₆ H ₁₀ O ₅	0,47	2460	2310	1850—2000	0,105	0,513	2,5—100
NaNO ₂ + C + 5% S	—	—	—	1880—1990	0,758	0,331	2,5—80
KNO ₂ + 9,6% C	0,30	1045	1200	1810—1960 1165	0,170 0,036	0,454 0,649	2,5—100 5,0—90
KNO ₃ + 13% C	0,34	1590	2100	1850—1980	0,240	0,496	2,5—50
					0,800	0,179	5,0—20
					0,180	0,465	20—100
KNO ₂ + 19,2% C ₆ H ₁₀ O ₅	0,40	1250	1550	680—830 1870—1910	0,680 0,180	0 0,400	5—100 2,5—100
KNO ₂ + C + 5% S	—	—	—	1840—1900	0,910	0,260	2,5—100
Ba(NO ₂) ₂ ·H ₂ O + 6,2% C	0,267	—	—	2330—2520	0,010	0,786	7,0—100
Ba(NO ₃) ₂ + 10,3% C	0,270	1920	2600	1100—1200	0,270 0,050	0,216 0,810	7,5—20 20—100
NH ₄ NO ₂	0,945	3660	2490	1170 1290—1400	— —	— —	— Горение с про- скоком

Примечание. Расчеты проводились в предположении, что при горении образуются соответствующие оксиды металлов [2].

Для выяснения механизма реакций, протекающих в конденсированной фазе, предпринято дериватографическое исследование распада как самих нитритов, так и смесей на их основе. Хотя условия нагрева вещества при термическом распаде и в волне горения отличаются, дериватографические данные могут пролить свет на механизм химических реакций в конденсированной фазе.

В табл. 2 приведены экспериментальные результаты дериватографических исследований изученных смесей, а на рис. 5, 6 показаны наиболее характерные результаты.

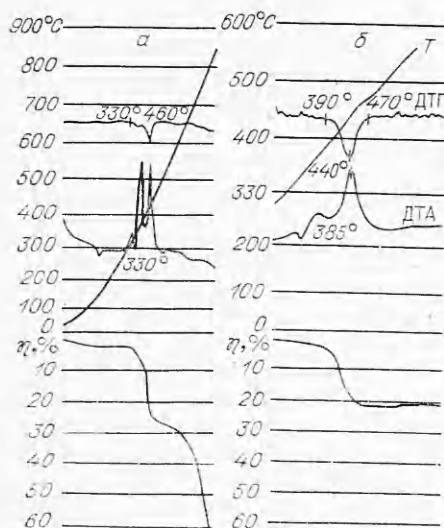


Рис. 6.

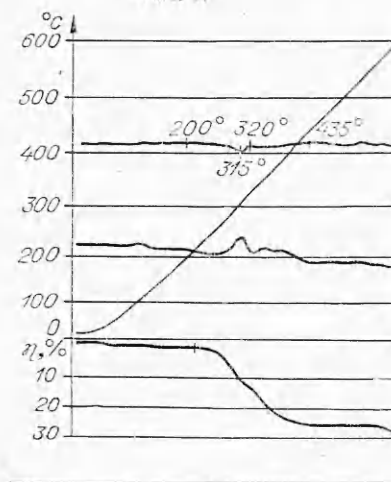


Рис. 5.

Таблица 2

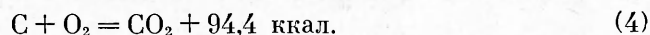
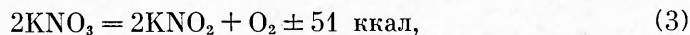
Характеристики термического распада изученных нитритов и смесей на их основе

Вещество	Температура плавления, °С	Стадия распада	Температура распада, °С			Доля распада, %	Уравнение реакции
			начало	при максим. скорости	конец		
NaNO ₂	275	I	540	700	800	55	2NaNO ₂ = Na ₂ O + N ₂ + 1,5O ₂
NaNO ₂ + 11,5% C		I	280	405	460	28	4NaNO ₂ + 3C = 2NaCO ₃ + CO ₂ + 2N ₂
C ₆ H ₁₀ O ₅		I	195	360	410	63	
NaNO ₂ + C ₆ H ₁₀ O ₅		I	200	260	280	23	1,12NaNO ₂ + 0,15C ₆ H ₁₀ O ₅ = 0,34CO ₂ + 0,56N ₂ + 0,56Na ₂ CO ₃ + 0,75H ₂ O
		II	280	—	430	37	
NaNO ₂ + C + S(5%)		I	205	—	275	5	Удаление серы 4NaNO ₂ + 3C = 2Na ₂ CO ₃ + CO ₂ + 2N ₂
		II	275	360	400	23	
KNO ₂	385	I	>600	—	—	44,7	2KNO ₂ = K ₂ O + N ₂ + 1,5O ₂
KNO ₂ + 9,6% C	385	I	390	440	470	19	4KNO ₂ + 3C = 2K ₂ CO ₃ + CO ₂ + 2N ₂
KNO ₂ + C ₆ H ₁₀ O ₅ (19,2%)		I	200	315	320	13	0,95KNO ₂ + 0,128C ₆ H ₁₀ O ₅ = 0,29CO ₂ + 0,475K ₂ CO ₃ + 0,475N ₂ + 0,64H ₂ O
		II	320	—	435	26	
Ba(NO ₂) ₂ H ₂ O		I	100	—	195	7	Удаление воды Ba(NO ₂) ₂ = BaO + N ₂ + 1,5O ₂
		II	320	—	435	26	
Ba(NO ₂) ₂ H ₂ O + 6% C		I	100	—	200	7	Удаление воды 2Ba(NO ₂) ₂ + 0,5C = 2BaCO ₃ + 0,5CO ₂ + N ₂
		II	260	380	460	14	
NH ₄ NO ₂	63	I	80	81	100	100	NH ₄ NO ₂ = 2H ₂ O + N ₂
NH ₄ NO ₂ + C(7 и 10%)	63	I	63	75	95		NH ₄ NO ₂ + C = 2H ₂ O + N ₂ + C
NH ₄ NO ₂ + 10% C ₆ H ₁₀ O ₅		I	80	85	100	90	Разлагается нитрит Разлагается древесная мука
		II	180	—	210	10	

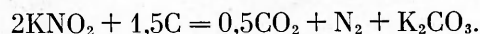
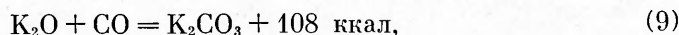
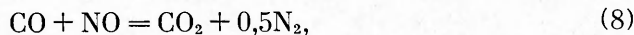
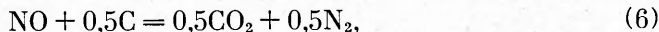
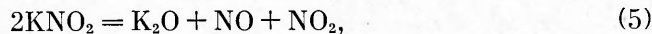
На рис. 5, б представлена дериватограмма распада смеси нитрита калия с углем: при температуре 125 и 330°С видны эдипики, связанные с фазовыми переходами. При 380—385°С нитрит калия плавится, после чего начинается распад, протекающий в одну стадию с максимальной скоростью при 440°С, и при 470°С процесс заканчивается. Распад на этой стадии составляет ~20%, что отвечает уравнению реакции (см. табл. 2), в которой масса твердого остатка в виде K_2CO_3 составляет 81%. Процесс протекает с большой скоростью и сопровождается экзоэффектом.

Для сравнения на рис. 5, а представлена дериватограмма распада нитрата калия с углем из работы [9]. Распад нитрата калия с углем протекает в две стадии, что четко видно по двум экзотермическим пикам на кривой ДТА. На первой стадии разлагается нитрат калия с выделением кислорода. Выделившийся кислород взаимодействует с углем, чем

объясняется появление первого экзотика. Описанный процесс можно выразить уравнениями



На второй стадии разлагается нитрит калия, выделяются окислы азота, которые окисляют уголь:



Из рис. 5, а видно, что распад на второй стадии протекает с большей скоростью, а это означает, что окисление угля окислами азота происходит более энергично, чем кислородом на первой стадии. Поскольку лимитирующей стадией распада является разложение KNO_2 , то этим можно, по-видимому, объяснить факт совпадения скоростей горения смеси нитрита и нитрата калия с углем.

Уголь оказывает каталитическое влияние на процесс горения. Для выяснения его роли при распаде и для сравнения изучен распад смеси нитрита калия с древесной мукой; дериватограмма распада показана на рис. 6. Процесс начинается при 200°C с распада древесной муки, при 260°C выделяется тепло, что свидетельствует о взаимодействии продуктов распада древесины с нитритом калия. При 320°C заканчивается первая стадия, затем процесс замедляется и тепловыделение уменьшается. Суммарная убыль массы составляет 25% (образование карбоната калия). В этом случае масса твердого остатка составляет 80%, что соответствует дериватограмме.

Сравнение рис. 5, б и 6 показывает, что смесь нитрита калия с углем распадается с большими скоростью и экзотермическим эффектом, чем аналогичная смесь с древесной мукой. По-видимому, уголь оказывает каталитическое действие на процесс распада, как и при горении.

В табл. 2 представлены результаты по термическому распаду нитрита аммония. При 63°C вещество плавится, а при 80° оно начинает энергично разлагаться с экзотермическим эффектом. Если масса навески вещества составляла $5 \cdot 10^{-5}$ кг, разложение сопровождалось вспышкой. В работах [14, 15] определена теплота разложения в предположении, что распад протекает по уравнению $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 54,3 \text{ ккал}$, т. е. без образования промежуточных продуктов — окислов азота и O_2 .

Влияние угля на термическое разложение нитрита аммония видно из сравнения данных табл. 2. После плавления вещества происходит интенсивное разложение, но остается 10% твердого остатка, т. е. уголь остается в неизменном количестве. Однако его присутствие сказывается в том, что если при распаде чистого нитрита аммония после плавления наблюдалась задержка перед вспышкой ($\sim 17^\circ$), то при наличии угля смесь вспыхивала сразу после плавления. Это свидетельствует о каталитическом влиянии угля и на процесс распада нитрита аммония. Тот факт, что уголь в процессе распада смеси с нитритом аммония остается неокисленным, обусловлен, с одной стороны, отсутствием в продуктах распада окисляющих агентов, а с другой — неспособностью воды в данных условиях (из-за низкой температуры) окислить уголь.

При распаде смеси нитрита аммония с древесной мукой в интервале температур $63\text{—}100^\circ\text{C}$ наблюдается разложение нитрита аммония, а затем при $180\text{—}210^\circ$ — древесной муки. Поскольку разложение нитрита аммония протекает очень интенсивно, часть смеси выбрасывается из реакционного сосуда.

Остановимся вкратце на распаде нитрита бария и его смеси с углем. Распад нитрита бария (см. табл. 2) начинается с удаления моля воды (7% массы) в интервале температур 100—195°C. При температуре 260—270° вещество плавится, но не разлагается примерно до 600°. При добавлении угля вода удаляется в интервале температур 80—200°C. При 270°C плавится нитрит, после чего начинается сначала медленное разложение, а затем при 330° процесс ускоряется и наблюдается взаимодействие с углем, максимальная скорость достигается при 380°C, а при 460° процесс заканчивается. Твердый остаток в виде BaCO_3 составляет 86%.

Распад нитрита натрия и его смесей с древесным углем и мукой протекает аналогично распаду смесей с нитритом калия, но, естественно, при других температурах, значения которых приведены в табл. 2.

Если к смеси $\text{NaNO}_2 + \text{C}$ добавлена сера (5%), то в интервале температур 205—275° она удаляется, а затем при 275° начинается плавление нитрита натрия и его взаимодействие с углем при 275—400°C (с максимальной скоростью при 360°). Хотя сера и удаляется, однако она оказывает, по-видимому, каталитическое действие на распад, так как процесс окисления угля в этом случае заканчивается при 400°C, т. е. при температуре на 60° ниже.

Следует отметить, что ряд эффективности нитритов металлов при горении в смесях с углем (Na, K, Ba) совпадает с таковым для смесей на основе нитратов.

Наиболее интересный факт из полученных в настоящей работе — одинаковые скорости горения смесей нитратов и нитритов с углем. Выше отмечалось, что это может быть обусловлено тем, что лимитирующей стадией процесса является распад нитрита (исходного или образовавшегося при распаде нитрата) с выделением окислов азота. Последние окисляют углерод по механизму, описанному для смесей угля нитратами в работе [9]. При этом каталитическая роль щелочного металла может проявляться как в его влиянии на реакцию $\text{C} + \text{NO}_2 = \text{CO} + \text{NO}$, которая может протекать в поверхностном слое конденсированной фазы, так и на дальнейшее окисление CO по реакции (8): $\text{CO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 0,5\text{N}_2$, идущей в газовой фазе. Не исключено также, что щелочные соли катализируют реакцию $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$.

Действительно, в работе [16], где изучалось окисление углерода окислами азота в интервале температур 50—600°C, показано, что добавление щелочных металлов приводило к значительному снижению температуры начала окисления углерода (например, KCl снижал температуру начала реакции с 400 до 200—250°C) и увеличивало содержание CO_2 в продуктах реакции.

Итак, рассмотрен общий механизм химических реакций, позволяющий объяснить отсутствие различий в скоростях горения смесей нитратов и нитритов различных металлов с углем. Для установления более детального механизма горения необходимы исследования по анализу образующихся промежуточных и конечных продуктов горения.

В заключение остановимся на каталитической роли угля и серы. Каталитическая роль угля обусловлена, по-видимому, его большой адсорбционной способностью, в силу которой он может адсорбировать на своей поверхности активные промежуточные продукты, ускоряя тем самым протекание химических реакций уже в конденсированной фазе. Для смесей с древесной мукой, которые горят медленнее, доля реакций, протекающих в конденсированной фазе, меньше (см. в табл. 1 значения B в уравнении горения для смесей нитритов натрия и калия с углем и древесной мукой для образцов большой плотности). Что касается каталитической роли серы, механизм ее влияния связан, по-видимому, с образованием сульфидов, более эффективных в качестве катализаторов горения, чем исходные металлы [9, 11]. Для изученных смесей существует связь между влиянием добавок на термическое разложение и горение. Так, уголь и сера ускоряли оба процесса.

Поступила в редакцию 23/IX 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, Ю. А. Казарова, А. В. Суслов. *Archiwum termodynamiki i spalania*, 1978, 9, 4, 591.
2. А. П. Глазкова, Ю. А. Казарова. *Химическая физика*, 1982, 4, 553.
3. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. *Fourth Symp. (Intern.) on Combust.* Baltimore, 1953.
4. B. D. Bond, P. W. M. Jacobs. *J. Chem. Soc. A*, 1966, 1265.
5. Е. А. Бордюшкова, П. И. Проценко, Л. И. Венеровская. *ЖПХ*, 1967, 7—8, 1438.
6. P. M. Oza, S. Patel. *J. Indian Chem. Soc.*, 1954, 31, 519.
7. П. И. Проценко, Е. А. Бордюшкова. *ЖНХ*, 1965, 10, 5—6, 1215.
8. Л. А. Алексеев. *Тр. ТГУ*. Вып. 126. Томск, 1964.
9. A. P. Glaskova, Ju. A. Kazarova, A. V. Saveljev. 6-th Symp. on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives. Sweden, May 1979.
10. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. *ЖФХ*, 1961, 35, 7, 1622.
11. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
12. А. А. Шидловский, А. С. Попович, Л. Ф. Шмагин и др. *ЖПХ*, 1970, XLIII, 434.
13. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1957.
14. M. Berthelot. *Comptes Rendus Academie Sciences de Paris*, 1874, 78, 101.
15. J. Thomsen. *Thermochemische Untersuchungen*. Bd 2. Leipzig, 1882.
16. Pascal, Krieg, Declercq, Perier, Francois. *Memorial poudres*. 1953, 35, 335.

К ВОПРОСУ О ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ЭЛЕКТРОГАЗОВОЙ ГОРЕЛКЕ

Б. Г. Дьячков
(Москва)

Большинство практически важных задач, связанных с технологическим горением, которые могут быть решены с использованием электрогазовых горелок (получение высокотемпературных восстановительных газов или потока продуктов сгорания с максимально высокой температурой), требуют знания предельных условий существования диффузного электрического разряда в пламени, т. е. нижнего и верхнего температурного уровня факела, определяющих область диффузного разряда в нем.

Поставленный вопрос весьма актуален. Действительно, стремление получать на выходе из электрогазовой горелки высокое содержание газов-восстановителей вызывает необходимость максимального снижения коэффициента избытка воздуха α , а следовательно, и температуры газа, что в предельном случае предполагает работу горелки без подачи воздуха вообще, т. е. работу горелки «без горения». Очевидно, такие крайние условия могут быть обеспечены только дуговым разрядом, имеющим место в плазмотроне.

Далее, диффузный электрический разряд, вообще говоря, можно организовать не только в горящем факеле или в продуктах сгорания с введением в них легкоионизируемой присадки. Возможен газ любого состава, в том числе и воздух. Важно первоначально обеспечить газовому потоку такой температурный уровень, при котором присадка, термически ионизируясь, создает необходимую электрическую проводимость для формирования диффузного разряда.

Назовем предельно низкую температуру факела или газа любого другого состава, при которой находящаяся в нем присадка щелочного металла, термически ионизируясь, обеспечивает факелу минимальную проводимость для инициирования диффузного разряда, нижней критической температурой $T_{кр}^H$. При таком определении $T_{кр}^H$ разделяет области диффузного и дугового разрядов в факеле так, что снижение температуры факела ниже $T_{кр}^H$ преобразует электрогазовую горелку в плазмотрон.