

Сопоставление этих соображений с опытом затрудняется тем, что форма выемки в слое КСЮ_4 искажается из-за наличия капель расплавленного хлористого калия, который образуется при газификации КСЮ_4 . Кроме того, при резком сбросе давления слой окислителя нередко растрескивается и частично разбрасывается.

Поступила в редакцию
22/VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1959, **129**, 5, 1079.
2. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и авиатика, 1961, 4, 37.
3. Д. П. Поликарпов, Н. Н. Бахман. Инж.-физ. ж., 1962, **5**, 7, 11.
4. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1967, **174**, 5, 1129.
5. J. Rowling. 11. th Symposium (International) on Combustion, 1967, p. 447.
6. L. Nadaud. Combustion and Flame, 1968, **12**, 177.
7. J. D. Hightower, E. W. Price. Astronautica Acta, 1968, **14**, 1, 11.
8. А. И. Коротков, Ю. В. Фролов, Б. С. Ермолаев. Второй всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1969, стр. 55.
9. W. Nachbar. Solid Propellant Rocket Research, Academic Press, N. Y.—L., 1960, p. 207.
10. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4, 33.
11. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, **36**, 11, 2508.
12. W. Nachbar, G. V. Cline. 5-th AGARD Colloquium, Macmillan Company, N. Y., 1963, p. 551.
13. J. V. Fepp. Combustion and Flame, 1968, **12**, 3, 201.
14. В. Н. Маршаков, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1969, 5, 1, 3.
15. T. J. Houser, M. V. Peck. Heterogeneous Combustion, Academic Press, 1964, p. 559.
16. R. D. Schultz, A. O. Dekker. 5-th Symposium (International) on Combustion, 1955, p. 261.
17. А. С. Штейнберг, Н. А. Соколова. Докл. АН СССР, 1964, **158**, 448.
18. П. Вацулик. Химия мономеров, т. 1. М., ИЛ, 1960.

УДК 536 · 46

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ГАЗА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

П. В. Садилов, А. П. Баскаков
(Свердловск)

В работах, посвященных исследованию сжигания газообразного топлива в высокотемпературном кипящем слое [1—6], достаточно подробно рассматриваются газообразования по объему слоя и условия получения контролируемых атмосфер. При этом анализируется средний по объему неоднородного кипящего слоя состав газов [7], определяющий характер взаимодействия газовой атмосферы с нагреваемым в слое металлом.

Между тем в связи с наличием в неоднородном слое двух фаз — прерывной (пузырей) и непрерывной (эмульсии) [8] — до сих пор неясно, где и как горит газ в слое. Без выяснения этого вопроса затруднительно обобщать лабораторные исследования и распространять их на промышленные печи.

Об этом свидетельствует уже тот факт, что проведение лабораторных исследований в неидентичных установках приводит к различию в полу-

чающихся газовых атмосферах. Так, состав газов, полученный при сжигании природного газа в слое с температурой 1250°С в работах [3, 4], находится значительно дальше от состояния термодинамического равновесия, чем в работах [5, 6]. В настоящей работе делается попытка теоретического и экспериментального анализа процесса горения газообразного топлива в различных фазах кипящего слоя.

Горение газа в пузырях

Примем следующие допущения:

1. Процессы перемешивания газа в пузыре настолько интенсивны, что температура по его объему постоянна. Это допущение основывается на факте наличия в пузыре интенсивной внутренней циркуляции газа при достаточно развитом псевдооживлении [8].

2. Горение газа в пузыре происходит в адиабатических условиях. Для анализа процесса после воспламенения газа это близко к истине, так как тепловыделение при тепловом взрыве несравненно выше теплопотерь [9, 10].

3. Средние термодинамические константы газовой смеси не зависят от времени и температуры и постоянны по объему пузыря.

Для первой стадии горения метана в смесях с воздухом (при коэффициентах расхода воздуха $n \geq 0,945$) при температурах $t \geq 930^\circ\text{C}$ Г. И. Козловым [11] получено кинетическое уравнение

$$-\frac{dC_{\text{CH}_4}}{d\tau} = 7 \cdot 10^8 \frac{p}{T} \cdot r_{\text{CH}_4}^{-0,5} \cdot r_{\text{O}_2}^{1,5} \cdot l^{-\frac{E}{RT}}. \quad (1)$$

Сравнение, аналогично [12], расчетных скоростей первой и второй стадий горения метана (окисление CH_4 до CO — окисление CO до CO_2) показывает, что до температуры 1800°С определяющей является первая стадия неполного окисления метана, поэтому уравнение (1) можно использовать для характеристики выгорания компонентов. Тогда, используя известные положения теории теплового и цепочечно-теплового взрыва [13], для конкретного случая термической реакции горения метана решение дифференциального уравнения теплового баланса получается в виде

$$A\tau = T_0 \cdot e^{\frac{E}{RT_0}} - T_a \cdot e^{\frac{E}{RT_a}} \left[\overline{Ei} \left(\frac{E}{RT_0} - \frac{E}{RT_a} \right) - \overline{Ei} \left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT_0} \right) \right] - \left(T_a + \frac{E}{R} \right) \left[\overline{Ei} \left(\frac{E}{RT_0} \right) - \overline{Ei} \left(\frac{E}{RT} \right) \right], \quad (2)$$

где

$$A = 19,8 \cdot 10^8 \frac{Q_{r_0, p, n}^{1,5}}{c_p \cdot \rho_{\text{см}} (T_a - T_0)}.$$

Это уравнение позволяет определить температуру продуктов горения метана в пузыре в любой момент времени с учетом выгорания. Из анализа его следует, что после воспламенения газа в пузыре температура его практически мгновенно вырастает до величины, близкой к адиабатической T_a , а затем асимптотически приближается к ней.

Такой характер протекания процесса был подтвержден скоростной киносъемкой (64—1100 кадр/сек), выполненной с использованием уста-

новки с прозрачными стеклами диаметром 93 мм. При этом горение пузырей на поверхности слоя наблюдалось до температур 700—800° С, при более высоких температурах слоя воспламенение пузырей происходило внутри слоя, но и в этом случае сохранялся взрывной характер горения газа в пузырях. Общее время свечения пузырей в опытах составило 0,01—0,06 сек.

На кинограммах после «вспышки» в пузыре наблюдалось его расширение. Как следствие расширения и последующей интенсификации «сквозного» потока газа через пузырь [8], шлейф частиц втягивался внутрь пузыря, что приводило к его разрушению. Сказанное объясняет известный факт увеличения однородности кипящего слоя при горении в нем газа в условиях повышения температур [14].

На специальной лабораторной установке были замерены пульсации температур на поверхности кипящего слоя, вызванные взрывом газа в пузырях. В качестве термодатчика использовалась платино-родий-платиновая микротермопара с диаметром термоэлектродов 0,1 мм. Запись показаний проводилась на осциллографе Н-700. Инерция микротермопары учитывалась в расчете на основании уравнения (2) и данных скоростей киносъемки. Результаты опытов также дали удовлетворительное подтверждение изложенных выше выводов. При взрыве газового пузыря, выходящего на поверхность кипящего слоя, были зафиксированы температуры до 1700° С. Характерно, что с увеличением температуры слоя до 700—800° С выявлено снижение фиксируемой термодатчиком температуры, что может быть объяснено опусканием воспламенения газа в пузыре внутрь слоя.

Оценим диапазон температур слоя, когда возможно воспламенение сформировавшегося пузыря внутри слоя до его выхода на поверхность, для чего рассчитаем температуру, до которой нагревается газ в пузыре во время его движения через нагретый слой. Учитывая, что при температурах, далеких от температуры воспламенения, теплом химической реакции можно пренебречь [9], уравнение теплового баланса для газа в пузыре в этом случае можно записать в виде

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{6\alpha_T}{c_p \rho_{см} \cdot d_B} (T_{кс} - T). \quad (3)$$

Решение уравнения (3) будет таким:

$$\frac{T_{кс} - T_0}{T_{кс} - T_B} = \exp \left[-\frac{6\alpha_T \tau_{п}}{c_p \rho_{см} d_B} \right]. \quad (4)$$

Используя трехфазовую модель для тепло-массообмена в кипящем слое Кунии и Левеншпиля [15, 16], можно подсчитать коэффициент теплообмена α_t между газом в пузыре и частицами в «зоне пенетрации» и затем по формуле (4) рассчитать температуру газа в пузыре на выходе его из слоя. Практические расчеты показывают, что внешний прогрев газа в крупных пузырях происходит медленнее, чем в эмульсии.

В частности, для корунда 320 мкм скорости псевдооживления $w = 0,5$ м/сек время снижения избыточной разности температур газа в эмульсии и пузыре до 10% от первоначальной составляет: при $t_{кс} = 730^\circ \text{С}$ — $\tau_{п} = 6,6 \cdot 10^{-2}$ сек, при $t_{кс} = 1230^\circ \text{С}$ — $\tau = 8,65 \cdot 10^{-2}$ сек, что соответствует высотам подъема пузыря через слой 10,8 и 14,1 см соответственно.

Расчеты качественно подтверждаются экспериментами по замеру пульсаций температуры на поверхности разогретого кипящего слоя при псевдооживлении его холодным воздухом.

Полученный результат свидетельствует, что если температура слоя превышает температуру самовоспламенения газовой смеси, то газ в пузыре при движении последнего через слой достаточной высоты может прогреться до температуры самовоспламенения и сгорать в условиях, близких к адиабатическим.

Горение газа в эмульсии

Вследствие интенсивного теплообмена между газом и частицами и перемешивания частиц [1, 17] горение газа в эмульсии можно считать изотермическим. Используя уравнение (1) для характеристики выгорания метана, решение дифференциального уравнения теплового баланса в изотермических условиях получим в виде

$$-\ln(1 - \eta) = 1,98 \cdot 10^8 \cdot n^{1,5} \frac{p}{\rho_{\text{CH}_4} \cdot T_{\text{КС}}} \cdot e^{-\frac{E}{RT_{\text{КС}}}} \cdot \tau, \quad (5)$$

где полнота горения

$$\eta = 1 - \frac{c_{\text{CH}_4}}{c_{\text{CH}_4}^0}.$$

Выражение (5) характеризует процесс горения газа в эмульсии во времени при $t_{\text{КС}} \geq 930^\circ\text{C}$, $n \geq 0,945$.

Расчет по формуле (5) показывает, что время реакции при высоких температурах очень мало.

Так, при $t_{\text{КС}} = 1200^\circ\text{C}$ и $\eta = 0,95$ оно составляет $4,88 \cdot 10^{-3}$ сек. Если считать, что газ в эмульсии находится в состоянии минимального псевдоожигения [8], то за указанное время он переместится на высоту, соответствующую всего одному ряду частиц 320 мкм. В то же время экспериментально и теоретически показано [1], что прогрев газа в эмульсии характеризуется очень высокой скоростью и происходит на высоте 10—30 диаметров частиц. Для корунда 320 мкм это составляет 3—10 мм, что значительно меньше, чем для газа в пузырях.

Процесс кипения газа в кипящем слое

На основе изложенного визуальных наблюдений и киносъемки можно предположить следующий механизм горения газа в неоднородном кипящем слое. При температурах слоя $t_{\text{КС}} < 700—950^\circ\text{C}$ горение эмульсионного газа происходит в основном на поверхности кипящего слоя непрерывающимся открытым пламенем. Барбатирующий через слой в виде пузырей газ прерывной фазы сгорает также на поверхности кипящего слоя в результате взрывов пузырей, сопровождающихся звуковыми волнами («хлопками»). Источником их сжигания является горящий на поверхности эмульсионный газ. Математическая обработка результатов скоростной киносъемки показала, что вероятность зажигания одного пузыря другим очень мала. Так, при псевдоожигении корунда 320 мкм в печи сечением $0,18 \text{ м}^2$ при высоте насыпного слоя 200 мм и скорости псевдоожигения $0,5 \text{ м/сек}$ вероятность появления на поверхности слоя двух пузырей в течение времени взрыва одного пузыря составила всего 0,09.

С увеличением температуры кипящего слоя до $1000—1100^\circ\text{C}$ большая часть эмульсионного газа сгорает в изотермических условиях внутри слоя. При температурах 930°C и выше термохимическая реакция в эмуль-

сии заканчивается на высоте 5—10 мм от решетки. Газ в пузырях с увеличением температуры в этом диапазоне воспламеняется внутри слоя все дальше от его поверхности. Существует некоторый диапазон температур кипящего слоя, близких к температуре самовоспламенения природного газа, при которых газ в пузырях, частично прогретый в колпачках решетки и при формировании пузырей, догревается до температуры воспламенения в процессе подъема пузыря через слой, в результате чего происходит тепловой взрыв пузыря внутри слоя. Причем диапазон температур кипящего слоя, соответствующий этому режиму при данной скорости псевдооживления, определяется размером пузыря и температурой слоя. Скорость горения, его полнота и высота зоны стабилизации при этих температурах определяется более медленным процессом прогрева газа в пузырях. Это подтверждается полученной экспериментально в работе [18] существенной зависимостью состава продуктов горения от скорости псевдооживления.

При дальнейшем повышении температуры слоя 1150°С и выше воспламенение газа происходит в момент формирования пузырей в факелах отверстий газораспределительной решетки. Есть основания считать, что высота зоны стабилизации и завершенности процесса и в этом случае зависит от горения газа в пузырях. Нами получены зависимости, характеризующие некоторое ухудшение газовой атмосферы с ростом скорости псевдооживления при температуре слоя 1150°С. Упомянувшееся расхождение в составе газовых атмосфер в работах [5, 6] также, по-видимому, связано с применением в последних более крупных частиц, работа с которыми характеризуется большими скоростями газов и более крупными пузырями [8].

Судя по визуальным наблюдениям, приведенный анализ качественно сохраняется и для газоздушных смесей другого состава, в частности для $\alpha \ll 1$. Количественная оценка процесса для них затруднительна ввиду отсутствия суммарных кинетических зависимостей.

Поступила в редакцию
20/1 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Баскаков. Скоростной безокислительный нагрев и термообработка в кипящем слое. М., «Металлургия», 1968.
2. С. С. Забродский. Высокотемпературные установки с псевдооживленным слоем. М., «Энергия», 1971.
3. А. И. Козлов, А. В. Щеглов, В. П. Буйняков. Кузн.-штамп. производство, 1969; 3, 1969, 7.
4. А. И. Козлов, А. В. Щеглов, В. П. Буйняков. Автомоб. промышленность, 1969, 10.
5. А. П. Баскаков, А. С. Заваров и др. Бюлл. ЦНИИЧМ, 1970, 4(624).
6. А. П. Баскаков, Б. В. Берги др. Кузн.-штамп. производство, 1970, 3.
7. А. П. Баскаков, О. К. Витт, А. Р. Рыжков. Хим. промышленность, 1970, 4.
8. И. Ф. Дэвидсон, Я. Харрисон. Псевдооживление твердых частиц. М., «Химия», 1965.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
10. Я. Б. Зельдович. Теория горения детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944.
11. Г. И. Козлов. Автореф. дисс., ЭНИН АН СССР, 1965.
12. Е. С. Щетников. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
13. О. М. Тодес. ЖФХ, 1939, 13, 7 и 11.
14. Н. В. Антошин, С. С. Забродский. ИФЖ, 1962, 5, 2.

15. D. Kupii, O. Levenspiel. Jnd. Eng. Chem. Fundamentals, 1968, 7, 3.
16. Н. И. Сыромятников, Л. К. Васанова, Ю. Н. Шиманский, Тепло- и массообмен в кипящем слое. М., «Химия», 1967.
17. А. П. Баскаков, И. В. Киринос, В. И. Светлаков. Газовая промышленность, 1968, 11.

УДК 662 · 215 · 1+662 · 222

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ

*А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов, В. С. Опришко,
В. Я. Аджемян
(Москва)*

Сопоставление скоростей горения различных нитросоединений [1] показывает, что они горят с близкими и относительно небольшими скоростями. Это, вероятно, связано с тем, что при горении таких веществ основное тепло выделяется за счет окисления органической (горючей) части молекулы одним и тем же окислителем — кислородсодержащими соединениями азота, — обладающим относительно низкой реакционной способностью, например, по сравнению с хлорной кислотой и окислами хлора. Поэтому можно ожидать, что замена в молекуле взрывчатого соединения группы NO_2 на более активный окислитель, например Cl^{7+} , приведет к существенному увеличению скорости горения. Действительно, газовые смеси, окислителем в которых служат кислородсодержащие соединения хлора, горят не только быстрее смесей с окислами азота, но и смесей с кислородом [2—5]. Предварительное исследование органических перхлоратов [6, 7] показало, что они горят в 7—10 раз быстрее вторичных ВВ. Кроме того, для некоторых из перхлоратов были получены совершенно необычные зависимости $u(p)$. В этой связи представляет интерес систематически исследовать горение соединений этого класса.

Методика проведения опытов

Опыты проводили в бомбе постоянного давления (1—400 ат). Характер и скорость горения фиксировали фоторегистром. Перхлораты получали при взаимодействии аминов или их солей (хлоридов, нитратов, ацетатов, карбонатов) с 57%-ной хлорной кислотой. Когда реакцию вели с солями аминов, то образующиеся HCl , HNO_3 и CH_3COOH удаляли на кипящей водяной бане. Перхлораты полиаминов перекристаллизовывали из хлорной кислоты, моноаминов — из воды или спирта, а моноперхлораты полиаминов перекристаллизовывали два раза из воды и один раз из спирта. Все соли многократно промывали эфиром и сушили под вакуумом при температуре 20—100°С до постоянного веса. Заряды прессовали в трубки из оргстекла диаметром 4 или 7 мм под давлением 1000—5000 ат. Вещества и заряды хранили в эксикаторе над P_2O_5 .