

## ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б. ФГВ, 1969, 5, 1, 31.
2. Штейнберг А. С. // Теплообмен в процессах горения/Под ред. А. Г. Мержанава.— Черноголовка, 1980.
3. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1966.
5. Бабенко Ю. И. Теплообмен.— Л.: Химия, 1986.

Поступила в редакцию 11/VIII 1987

УДК 541.124 + 536.46

## РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЯ ПЕРХЛОРАТАМИ

А. П. Глазкова  
(Москва)

Окисление углерода различными окислителями представляет интерес в первую очередь в силу простоты этой реакции. Можно ожидать, что единственным газообразным промежуточным продуктом в этом случае будет окись углерода. Кроме того, при сжигании угля в промышленных установках весьма актуальна проблема интенсификации процесса, с одной стороны, и уменьшения количества токсичных продуктов неполного окисления, а также окислов азота (образующихся по термической теории [1]) — с другой. Наконец, понимание механизма окисления углерода может пролить свет на механизм химических реакций, протекающих при горении простейших смесевых систем на основе угля типа динаммонов, черного пороха и т. п.

Ранее установлено, что кинетика окисления угля различными окисляющими газами в широком интервале температур имеет много общего [2]. Так, окисление тонких нитей из углерода при температуре  $T = 1473 \div 1873$  К протекало сходным образом при использовании в качестве окислителя закиси азота, воды и двуокиси углерода, что дает основания предполагать, что механизм реакций во всех этих случаях был одинаковым. Большинство авторов полагает, что первичным этапом взаимодействия угля с окислителями является образование поверхностных окислов. В [3] показано, что при окислении углерода кислородом возможно протекание двух различных процессов: прямое образование  $\text{CO}_2$  при ударе молекул о поверхность углерода и образование поверхностных комплексов с последующим выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Чистый графит и алмаз окислялись по первому механизму, древесный уголь — по первому и частично второму, а антрацит — по второму. Установлено также, что обработка древесного угля растворами хлоридов железа и магния приводит к замедлению процесса окисления [3, 4]. Ингибитором окисления угля кислородом оказались пары хлорокиси фосфора  $\text{POCl}_3$  [5].

Соли щелочных металлов, меди и цинка увеличивали полноту превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ ; ряд эффективности солей при  $T = 873$  К следующий:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CuCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{KI}$  [6]. Сильное активирующее влияние углекислого натрия на горение угля установлено также в [7]. Интересно отметить некоторые особенности механизма окисления угля окислами азота. Так, в [8] показано, что реакция  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$  не идет при  $T = 673$  К без угля, а в его присутствии  $\text{CO}$  быстро превращается в  $\text{CO}_2$ . Более детальное изучение окисления древесного угля закисью азота показало аналогию в ее поведении сравнительно с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (окислялись тонкие нити из углерода,  $T = 1473 \div 1873$  К) [9]. По-видимому, механизм реакции во всех трех случаях одинаков. Однако  $\text{N}_2\text{O}$  реагирует с древесным углем при  $T = 673$  К с образованием  $\text{CO}_2$ , а  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не реагировали с ним при  $T < 973$  К. Эти данные свиде-

тельствуют о значительно большей окислительной эффективности закиси азота в этих условиях.

В работе [10] изучено влияние катализаторов и ингибиторов на окисление древесного угля окисью азота при  $T = 578 \div 723$  К. Показано, что реакция имеет первый порядок по NO с энергией активации  $E = 13,1$  ккал/моль, реакция  $\text{CO} + \text{NO}$  не идет на поверхности, однако добавление меди ее катализирует ( $E = 10,1$  ккал/моль), а нитрата свинца — нет. Последний катализировал реакцию  $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ . Если же уголь обработать нитратом свинца с добавлением диаммонийфосфата, то это ведет не только к прекращению каталитического действия свинца, но и к тому, что при  $T = 623$  и  $743$  К реакция почти полностью ингибируется.

Влияние катализаторов (соли щелочных и некоторых тяжелых металлов) на горение ацетиленовой сажи в окиси азота при атмосферном давлении изучалось в [11]. Об эффективности добавок судили по снижению температуры воспламенения и увеличению выхода  $\text{CO}_2$  в продуктах горения; при  $T = 573$  К изученные соли располагались в ряд:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  динитронафтолсульфонат натрия  $\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{CsCl}_2 \rightarrow \text{CuCO}_3 \rightarrow$  битартрат калия  $\rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{RbI} \rightarrow \text{LiCl} \rightarrow \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ . Битартраты натрия и калия снижали температуру воспламенения с 673 до 373 К, карбонат и динитронафтолсульфонат натрия — до 423 К, а сульфаты, хлориды и бромиды — до 473—523 К. Эффективность добавок зависела от катиона и аниона соли. Большая полнота протекания химических реакций при горении смесей древесного угля с нитратом аммония в присутствии солей щелочных металлов и шестивалентного хрома отмечалась ранее в работе [12].

Чтобы исключить влияние анионов других кислот при определении эффективности катализаторов при окислении угля, в [13—15] изучалось горение стехиометрических смесей угля с нитратами и нитритами щелочных, щелочно-земельных и некоторых тяжелых металлов в широком диапазоне давлений (0,1—100 МПа). В этом случае нитраты и нитриты выполняли одновременно роль катализатора и окислителя. А поскольку брались соли, в которых анионом были  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$ , легко можно было установить каталитическую эффективность катионов этих солей. Показано, что скорости горения смесей с нитратами и нитритами практически совпадают, что обусловлено определяющей стадией при горении (так же, как и при распаде) — разложением нитрита (исходного или образующегося при распаде нитрата). Ряд каталитической эффективности изученных солей металлов оказался следующим:  $\text{Na} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg}, \text{Cu}$ .

Тот факт, что соли щелочных металлов катализировали окисление угля, когда окислителями являлись кислород [7] (при  $T \sim 773 \div 1173$  К) и окись азота [11], а также при горении гетерогенных смесей угля с нитратами и нитритами [12—15], свидетельствует об общности механизма окисления угля различными окислителями. Однако в литературе мало данных по окислению угля окислами хлора. В [16] изучалось горение стехиометрических смесей перхлората аммония с коксом, в [17] — с древесным углем, в [18] — с сажой. В [19] исследовано горение смесей перхлоратов аммония и калия с сажой.

В настоящей работе изучено горение стехиометрических смесей перхлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов с древесным углем с целью установления ряда каталитической эффективности металлов, а также для сопоставления окислительной эффективности различных окислителей в процессе горения. Как и ранее, окислитель (перхлорат) выполнял одновременно и роль катализатора (в качестве которого выступает катион соли или продукт ее распада). Для наиболее медленно горящих смесей изучалось влияние катализаторов, которые вводились в состав сверх 100 %. Изучались перхлораты и добавки марки ЧДА и березовый активированный уголь. Все компоненты смесей имели размер частиц менее 100 мкм. Скорость горения определялась по методике, раз-

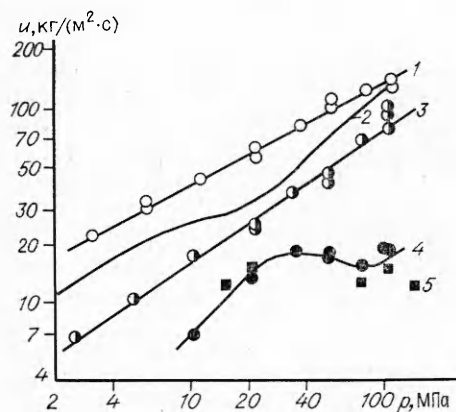


Рис. 1. Зависимость  $u(p)$  для смесей перхлоратов натрия (1), калия (2), бария (3), магния (4) (5 — образцы квадратного сечения,  $\delta = 1320 \div 1366$  кг/м<sup>3</sup>).

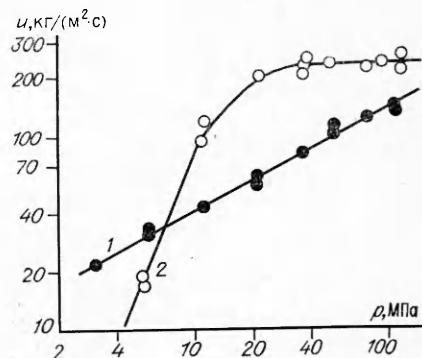


Рис. 2. Влияние плотности на массовую скорость горения перхлората натрия с углем.  
 $\delta$ , кг/м<sup>3</sup>: 1 — 1180, 2 — 1700 ÷ 1900.

работанной и описанной в [20], в интервале давлений от нижнего предела до 100 МПа.

На рис. 1 представлена зависимость массовой скорости горения  $u_m$  от давления  $p$  и для сопоставления — кривая 3 для смеси с перхлоратом калия из [19]. Скорости горения в порядке уменьшения располагались в ряд:  $Na > K > Ba > Mg$ . Отметим, что смеси перхлоратов натрия и калия в стеклянных трубках диаметром  $d = 0,026$  м устойчиво горели уже при атмосферном давлении с  $u_m = 1$  кг/(м<sup>2</sup>·с), в трубках с  $d = 0,017$  м сначала отмечался пульсирующий режим, а затем горение затухало. Состав на основе перхлората бария горел с пульсациями в трубках ( $d = 0,025$  м) с  $u_m = 0,6$  кг/(м<sup>2</sup>·с).

Изучено влияние плотности  $\delta$  на массовую скорость горения смесей с перхлоратами магния и натрия. Как видно из рис. 1, 4, 5, величина  $u$  не зависит от  $\delta$ . Согласно [21], это означает, что реакция, определяющая скорость горения, протекает в газовой фазе. Результаты опытов представлены на рис. 2. В интервале  $p \leq 7$  МПа прессованные образцы горели с большей скоростью, чем образцы насыпной плотности, т. е. реакция, определяющая скорость горения, протекает в к-фазе. С ростом  $p$  картина изменяется. Однако на фотографиях горения в этом случае зафиксированы проскоки горения в глубь образца. Характер кривой  $u(p)$  для образцов с малой плотностью также изменяется с давлением — при  $p > 30$  МПа кривая выходит на плато.

Для состава перхлората магния с углем, горевшего с наименьшей скоростью, изучено влияние катализаторов: бихромата калия, серы и оксината меди. За критерий эффективности добавок принят коэффициент катализа  $K$ , равный отношению скоростей горения катализированной и исходной смесей [22]. Обнаружено, что добавление к смеси катализаторов привело как к росту  $u$ , так и к изменению хода кривых  $u(p)$  (рис. 3). Эти кривые можно разделить на два характерных участка: до  $p \sim 10$  МПа наблюдается более резкий рост скорости горения, чем в интервале  $p = 10 \div 100$  МПа. Из рис. 3 видно, что в опытах с катализаторами исчезает аномальный участок на кривой  $u(p)$ .

Количественное влияние катализаторов иллюстрирует рис. 4. Кривые  $K(p)$  имеют минимум при  $p = 30 \div 40$  МПа и максимум при  $p = 80$  МПа (при этом давлении чистая смесь горела с минимальной скоростью). Максимальный рост величины  $u$  (в 2 раза) имел место при добавлении оксината меди ( $p = 10$  и 80 МПа). Сложный ход кривых  $K(p)$  обусловлен аномальным характером зависимости  $u(p)$  для исходной смеси.

В таблице представлены расчетные данные для изученных смесей ( $V_0$  — количество выделяющихся при горении газов,  $Q_v$  — теплота,  $T_r$  —

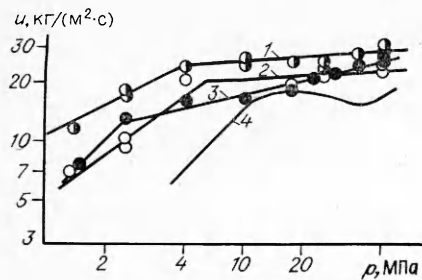


Рис. 3. Влияние катализаторов на зависимость скорости горения перхлората магния с углем от давления. 1 — оксидат меди; 2 — бихромат калия; 3 — сера; 4 — смесь без добавок.

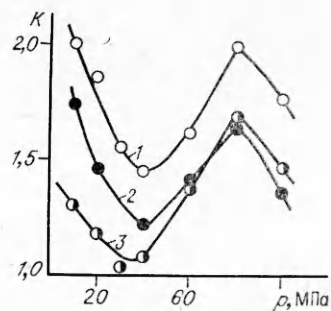


Рис. 4. Зависимость коэффициента катализа для смесей перхлората магния с углем от давления. Обозначения см. рис. 3.

температура горения,  $B$  и  $v$  — экспериментальные значения характеристик горения в уравнении  $u_m = Bp^v$ ). В таблице приведены значения энергии активации термического разложения перхлоратов, взятые из [23]. Видно, что нет полной корреляции между значениями  $Q_v$ ,  $T_r$  и  $u$ . Так, смесь с перхлоратом бария с меньшей  $T_r$  горела быстрее, чем смесь с перхлоратом магния, не наблюдается взаимосвязи и между значениями  $E$  и  $u$ . На основании приведенных в [23] данных можно было ожидать, что с наибольшей скоростью будет гореть состав с перхлоратом магния. Приведенные на рис. 1 результаты показывают, что, напротив, эта смесь горит с наименьшей скоростью.

Согласно [24], для дымных порохов чем больше  $V_0$ , тем больше и  $v$ . Из таблицы видно, что в это соотношение не укладываются данные для

Состав смеси, %	$V_0$ , л/кг	$Q_v$ , кДж/кг	$T_r$ , К	$\delta$ , кг/м <sup>3</sup>	$B$	$v$	$p$ , МПа	$E$ , ккал/моль
NaClO <sub>4</sub> — 83,6, уголь — 16,4	0,306	5590	4570	1800—1900 1180	0,374 0,000135 18,68	0,535 2,376 0,0335	3,0—100 4,0—10 20—100	62,6
KClO <sub>4</sub> — 85,2, уголь — 14,8	0,276	4895	4550	1900—2000	0,140	0,637	1,0—100	70,4
Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> — 87,5, уголь — 12,5	0,233	4136	3750	2100—2300	0,063	0,687	2,5—100	61,6
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> — 82,3, уголь — 17,7	0,330	6165	4380	1350 1700÷1800	0,019 6,741 0,00739	0,823 —0,217 0,781	10—20 30—80 80—100	44,4
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + + уголь + + 5 % S				1700÷1800	0,025 0,423	1,0 0,25	2,5—50 50—100	
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + + уголь + + 5 % K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				1700—1800	0,052 1,469	0,756 0,065	2,5—10 10—100	
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + + уголь + + 5 % окси- дата меди				1700—1800	0,242 1,60	0,513 0,079	2,5—10 10—100	

Примечание. При расчете термохимических характеристик предполагалось, что при горении смесей с углем образуются углекислый газ и соответствующий хлорид металла.

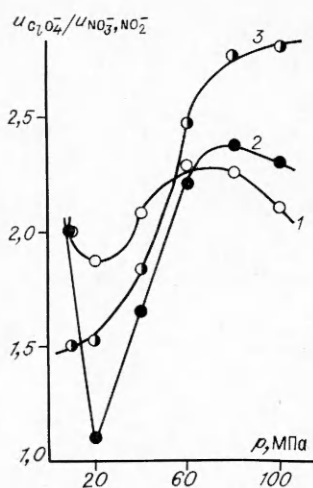


Рис. 5. Зависимость отношения между скоростями горения перхлоратов, нитратов и нитритов с углем от давления.

1 — соли натрия; 2 — калия; 3 — бария.

составов с перхлоратами калия и бария, для которых значения  $\nu$  больше, чем у смеси с перхлоратом натрия, несмотря на меньшие значения  $V_0$ . Напомним, что для нитратов щелочных металлов с углем эта закономерность выполнялась [13].

На рис. 5 представлены кривые, позволяющие сопоставить окислительную эффективность окислов азота и хлора. По оси ординат отложены отношения скоростей горения стехиометрических смесей перхлоратов к скоростям соответствующих нитратов и нитритов с углем. Во всем изученном диапазоне давлений составы на основе перхлоратов горят значи-

тельно быстрее, чем на основе нитратов и нитритов. Так, смесь перхлората натрия с углем горела быстрее соответствующей смеси с нитратом в 1,9—2,3 раза. Особенно видна большая эффективность  $\text{ClO}_4^-$  по сравнению с  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  при сопоставлении скоростей горения угля с перхлоратом и нитратом магния, последняя не горит даже при 100 МПа [13], в то время как состав с перхлоратом магния<sup>1</sup> (см. рис. 1) начинает гореть уже при 10 МПа, а при добавлении катализаторов предельное давление горения снижалось до 2,5 МПа.

В заключение сопоставим имеющиеся данные по влиянию серы на горение угля с нитратом [13] и перхлоратом калия [19]: смесь  $\text{KClO}_4 + \text{C} + \text{S}$  горела быстрее аналогичного состава с нитратом калия в 1,4—2 раза при изменении давления от 10 до 100 МПа. Ранее предполагалось, что большая эффективность серы при горении угля с перхлоратом калия по сравнению с аналогичной смесью на основе перхлората аммония [18] могла быть обусловлена образованием соответствующего сульфида, который более эффективен в качестве катализатора. Однако не исключено также образование в качестве активного промежуточного продукта сероуглерода  $\text{CS}_2$ , который в промышленности получают прямым взаимодействием древесного угля и паров серы при  $T = 1023 \div 1273$  К. Поскольку  $\text{CS}_2$  легко взаимодействует с сульфидом с образованием соли тиоугольной кислоты по реакции  $\text{CS}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{K}_2\text{CS}_2$ , представляет интерес изучить в дальнейшем влияние этих солей на процесс горения вышеуказанных смесей с углем.

И наконец, остановимся на возможном объяснении роли катализаторов при горении древесного угля с перхлоратом магния. Как видно из таблицы, добавление катализаторов приводит к росту коэффициента  $B$  в уравнении горения, т. е. к увеличению роли реакций, протекающих в  $\kappa$ -фазе, при этом, как правило, снижается значение  $\nu$ , особенно резко выраженное в области повышенных давлений.

Таким образом, замена нитратов и нитритов на перхлораты в стехиометрических смесях с углем приводит к увеличению скорости горения, но не изменяет ряда каталитической эффективности изученных металлов:  $\text{Na} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Mg}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Strickland-Constable R. F. J. Chim. Phys., 1950, 47, 322.

<sup>1</sup> Применялся безводный перхлорат магния. В [15] показано, что удаление кристаллизационной воды из нитрата кальция, например, привело к снижению предельного давления, но не изменило ряда каталитической эффективности изученных металлов.

3. Lambert J. D. Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 452.
4. Lambert J. D. Ibid., 1936, 32, 1584.
5. Arthur J. R. Ibid., 1951, 47, 164.
6. Arthur J. R., Bowring J. R. J. Chim. Phys., 1950, 47, 540.
7. Bowring J. R., Crone H. G. Ibid., 1950, 47, 543.
8. Strickland-Constable R. F. Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 1074.
9. Madley D. G., Strickland-Constable R. F. Ibid., 1953, 49, 9, 1312.
10. Watts H. Ibid., 1958, 54, 93.
11. Pascal P., Krieg, Declerck, Perier, François. Mem. Poudres, 1953, 35, 335.
12. Андреев К. К., Глазкова А. П. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
13. Глазкова А. П., Казарова Ю. А., Суслов А. В. Archiwum termodynamiki i spalania, 1978, 9, 4, 591.
14. Глазкова А. П., Савельев А. В., Казарова Ю. А. Arch. Comb. 1982, 2, 1, 67.
15. Глазкова А. П., Казарова Ю. А. Хим. физика, 1982, 4, 553.
16. Глазкова А. П. ФГВ, 1966, 1, 1, 59.
17. Ромоданова Л. Д., Мальцев В. М., Похил П. Ф. ФГВ, 1971, 7, 3, 355.
18. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1976.
19. Глазкова А. П., Андреев О. К. // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
20. Глазкова А. П., Теренкии И. А. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
21. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1957.
22. Глазкова А. П., Боболев В. К. Докл. АН СССР, 1971, 197, 4, 883.
23. Solymosi F., Braun Gy. Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 1967, 52 (1), 1.
24. Баум Ф. А. Трубочные пороха и дистанционные составы.— М.: Оборонгиз, 1940.

Поступила в редакцию 14/IX 1987

УДК 662.4

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПРИ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Е. П. Костогоров, А. Н. Панин, Э. А. Штессель*  
(Черноголовка)

Многие технологические процессы в промышленности протекают при температуре окружающей среды, изменяющейся по определенному закону. В связи с этим практическое применение получила теория теплового взрыва в динамических условиях. В [1, 2] рассматривается тепловое самовоспламенение только при линейном нагреве, что сужает рамки использования этой теории для действующих промышленных аппаратов.

В данной работе проведен анализ теплового взрыва для модели бесконечного цилиндра при экспоненциальном изменении температуры на внешней границе.

Рассмотрим задачу о нагреве инертного бесконечного цилиндра радиусом  $r$  с коэффициентами теплопроводности  $\lambda$  и температуропроводности  $a$ , помещенного в среду с температурой  $T_c$ , которая меняется во времени по закону

$$T_c(t) = A(1 - \exp[-kt]) + T_0, \quad (1)$$

где  $A = T_{\max} - T_0$ ;  $T_{\max}$  — температура при  $t \rightarrow \infty$ ;  $k$  — показатель экспоненты. Теплообмен осуществляется по закону Ньютона  $-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha(T - T_c)$ . Решение этой задачи известно и имеет следующий вид [3]:

$$\begin{aligned} \Phi(\xi, Fo) = 1 - \frac{J_0(\xi \sqrt{Pd}) \exp(-Pd Fo)}{J_0(\sqrt{Pd}) - \frac{\sqrt{Pd}}{Bi} J_1(\sqrt{Pd})} - \\ - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0(\mu_n, \xi) C_n \exp(-\mu_n^2 Fo)}{\mu_n J_1(\mu_n) (1 - \mu_n^2/Pd)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $C_n = \frac{Bi^2}{\mu_n^2 + Bi^2}$ ;  $\mu_n$  — корни уравнения  $\frac{J_0(\mu)}{J_1(\mu)} = \frac{\mu}{Bi}$ ;  $\Phi(\xi, Fo) = \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0}$ ;  $\xi = x/r$ ;  $Pd = kr^2/a$ ,  $Fo = at/r^2$ ,  $Bi = \alpha r/\lambda$  — числа Предводителя, Фурье