

не в момент плавления солей, а только при температуре, соответствующей «интенсивному» разложению окислителя [2, 5]. Здесь происходит поверхностное окисление твердых частиц магния газообразными продуктами разложения соли [1]. Существенное ограничение на скорость горения таких смесей накладывает скорость диффузии газообразных продуктов разложения окислителя к поверхности частиц магния и величина этой поверхности. Полное разложение нитратов и нитритов калия и натрия происходит при температуре свыше 700°C, т. е. после плавления магния. В этом случае условия окисления магния более благоприятны как в смысле повышения температуры реакции, так и контакта окислителя и горючего.

Влияние давления на скорость горения изученных смесей, по-видимому, обусловлено также повышением растворимости газообразных окислителей, образующихся при разложении соли, в расплаве при увеличении внешнего давления. Скорость горения смесей магния с сульфатами натрия и калия, имеющими очень высокую температуру разложения ~1200°C, не зависит от давления. Это происходит потому, что реакция окисления жидкого магния в расплаве соли при столь высокой температуре протекает очень быстро и целиком заканчивается в ж-фазе. Малая скорость горения смесей магния с карбонатами натрия и калия обусловлена их низкой температурой горения.

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
14/X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. D. Bond, P. W. Jacobs. Comb. and Flame, 1966, 4, 349.
2. E. S. Freeman, V. D. Hogan, D. A. Anderson. Comb. and Flame, 1965, 1, 19.
3. А. В. Васильев, В. В. Горбунов, и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 150.
4. А. В. Васильев, В. В. Горбунов и др. Изв. вузов, сер. «химия и хим. технология», 1971, 2, 183.
5. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1974.
6. Engineering Design Handbook. Military Pyrotechnics Series. Part One. AMC Pamphlet, 706—185, 1967, Chapter 6, p. 41—42.
7. S. Gordon, C. Campbell. Analyt. Chem., 1955, 27, 1102.
8. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
9. E. S. Freeman. J. Phys. Chem., 1956, 60, 1487.
10. Te Tsuo Kosugi. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, 45, 15.

УДК 547.56+536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНИ

Л. Г. Сосновская, Е. Н. Сосновский

Исследование структуры диффузионных пламен различных соединений показывает, что при одном и том же содержании кислорода в окислительной среде форма и структура пламен различны [1—4]. Анализ этих работ позволяет предположить, что при образовании диффузионного факела в неподвижной окислительной среде лимитирующей стадией горения является диффузия горючего в зону окисления. Ранее было показано, что в зону горения диффундируют не исходные вещества, а продукты их термического превращения [5—7].

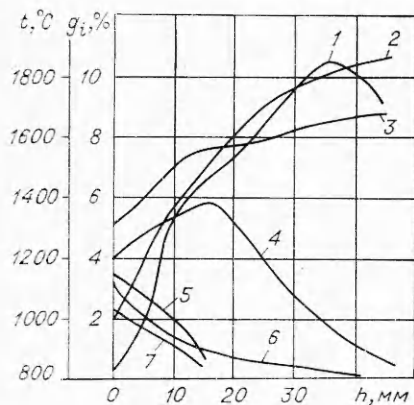


Рис. 1. Изменение объемного состава газа пиролиза и температуры по оси пламени ТФТ.

1 — температура; 2 — CO_2 ; 3 — $\text{N}_2 \cdot 10^{-1}$; 4 — CO ; 5 — CH_4 ; 6 — $\text{H}_2 \cdot 10^{-1}$; 7 — C_2H_4 .

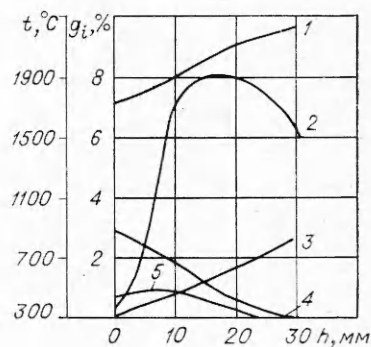


Рис. 2. Состав газа пиролиза и температура по оси пламени карборана.

1 — $\text{N}_2 \cdot 10^{-1}$; 2 — температура; 3 — CO ; 4 — $\text{CH}_2 \cdot 10$; 5 — CO .

С целью показать влияние состава и строения исходных продуктов на процесс пиролиза в условиях ламинарного диффузионного пламени и, следовательно, структуры пламени было проведено исследование горения шашек тетраформальтриазина (ТФТ) и карборана. Методика исследования опубликована в работе [8].

На рис. 1 приведены температура и состав газообразных продуктов пиролиза на оси диффузионного пламени ТФТ ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6$). Разложение ТФТ начинается в твердой фазе, продолжается и заканчивается в пламени. Вследствие сравнительно малого содержания углерода в исходном веществе образуется много водорода и мало углеводородных газов. Кроме того, в качестве продукта термического превращения ТФТ образуется азот, который разбавляет горючую смесь. Несмотря на это, температура пламени ТФТ выше температуры пламени уротропина, исследованного раньше, что связано с большим содержанием

водорода в составе продуктов пиролиза. Обращает на себя внимание отсутствие ацетилена в составе газа, хотя наличие CH_4 в качестве горючего компонента должно было бы приводить к образованию C_2H_2 . Объяснить это, по-видимому, можно тем, что в присутствии значительного количества водорода замедляется процесс дегидрирования. Введение азота в молекулу не приводит к усложнению структуры пламени по сравнению с углеводородными горючими.

Исследование пламени карборана ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) показало, что введение атома бора в углеводородную молекулу усложняет структуру пламени. Пламя состоит из трех, различных по внешнему виду, зон: желтая — зона образования углеродистых частиц, зеленая — зона

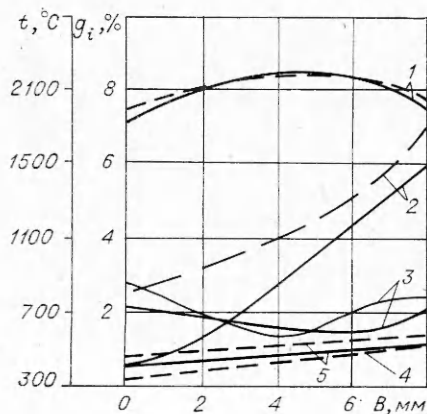


Рис. 3. Состав газа пиролиза и температура по высоте и диаметру пламени карборана. Сплошные линии — $h=0$, штриховые — $h=5$ мм.

1 — $\text{N}_2 \cdot 10^{-1}$; 2 — температура; 3 — $\text{H}_2 \cdot 10^{-1}$; 4 — CO_2 ; 5 — CO .

окислительного пиролиза, в которой образуется B_2O_3 , и голубая — зона окисления конечных продуктов пиролиза карборана. На рис. 2 и 3 приводятся данные о характере изменения температуры и состава газообразных продуктов по высоте и диаметру пламени. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что термическое превращение карборана начинается в твердой фазе при $360^\circ C$. При пиролизе карборана образуются водород и бор, причем о наличии последнего имеются косвенные сведения. Максимальное содержание водорода в исследуемом газе пиролиза наблюдается вблизи поверхности шашки по оси пламени и составляет 27,2%. Затем содержание водорода по высоте падает и примерно на половине высоты составляет 1,4%, что объясняется, по-видимому, диффузией его в зону окисления.

Исследование состава по диаметру пламени проводилось через 2 мм. Пробы отбирались у самой поверхности шашки и на высоте 5, 10, 15 и 20 мм. При этом оказалось (см. таблицу), что содержание водорода в газе от оси к краю пламени сначала уменьшается, а затем возрастает. Предполагается, что во внутренней желтой зоне происходит пиролиз исходного соединения с очень большой скоростью с образованием углеродистых частиц, высокомолекулярных соединений бора, элементарного бора и водорода. Водород с большой скоростью диффундирует в зону горения и окисляется кислородом воздуха (голубая зона). В результате окисления водорода образующиеся пары воды диффундируют в зону пиролиза. Так как при высоких температурах бор обладает большой реакционной способностью, то происходит его взаимодействие с парами воды, в результате чего образуется B_2O_3 и H_2 со значительным выделением тепла. Вероятно, этим можно объяснить повышение содержания водорода к краю пламени и слабое изменение содержания водорода по высоте и диаметру пламени карборана в отличие от других исследованных пламен органических соединений. Область образования B_2O_3 имеет яркую зеленую окраску. Поскольку анализы показывают полное отсутствие молекулярного кислорода в зоне пиролиза, то объяснить образование B_2O_3 можно только взаимодействием бора с продуктами окисления (H_2O и CO_2). Таким образом, взаимодействие паров с бором приводит к образованию второй окислительной зоны, а выделение вторичного водорода поддерживает и ускоряет процесс горения карборана в целом.

Содержание водорода в газе по высоте и диаметру пламени карборана

h , мм	B , мм	H_2 , об. %	h , мм	B , мм	H_2 , об. %
0	0	27,2	10	0	20,8
	2	20,2		2	16,5
	4	14,4		4	15,6
	6	21,6		6	11,6
	8	23,2		8	17,0
5	0	22,0	15	0	11,0
	2	18,6		2	10,4
	4	17,6		4	8,0
	6	15,8		6	4,0
	8	20,3		8	7,4

Красноярский
политехнический институт

Поступила в редакцию
25/X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. R. Smith. J. Phys. Chem., 1956, 60, 759.
2. F. J. Martin. Combustion and Flame, 1968, 12, 2.
3. Л. Г. Родыгина, А. Д. Кокурин. ЖПХ, XVI, 7.
4. Л. Г. Родыгина. ФГВ, 1973, 9, 6, 912.
5. А. Д. Кокурин, Л. Г. Родыгина. Матер. 7-й межвузовской конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1967.

6. W. G. Berg, D. Dembrow. Nature, 1952, 170, 367.
7. W. E. Kaskan, R. C. Milliken. 8-th Symposium (International) on Combustion. Baltimore 1962.
8. А. Д. Кокурин, Л. Г. Родыгина. ФГВ, 1969, 5, 4, 563.

УДК 622.814:662.612.12

МЕХАНИЗМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ ФРИКЦИОННЫМИ ИСКРАМИ

В. Н. Качан, Н. Г. Кочерга, П. М. Петрухин, А. И. Колчинский

При работе горных машин в угольных шахтах практически всегда имеется потенциальная опасность участия пыли во взрыве от фрикционного искрения. Однако возможность самостоятельного воспламенения взвешенной угольной пыли фрикционными искрами, а также ее влияние на взрываемость метано-воздушной смеси не изучена.

Исследования по воспламенению фрикционными искрами проводились на специальном стенде, оборудованном замкнутой системой непрерывной подачи и создания во взрывной камере необходимой концентрации угольной пыли (рис. 1). Для получения фрикционной пары в экспериментах использовались резцы И-79 натурной коронки проходческого комбайна ПК-9р и образцы пород (пирит и песчаник), встречающиеся в боковых породах и во включениях угольных пластов. Скорость резания в экспериментах составляла 1,5—2,0 м/с при различных нагрузках на один резец. Запыленность воздуха в зоне резания поддерживалась в пределах 100 г/м³. Для опытов использовалась взрывчатая угольная пыль с выходом летучих веществ 23,9% и более, на 85% проходящая через сито 075.

Исследования показали, что при трении резцов о пирит, содержащий более 35% серы, вероятность воспламенения угольной пыли практически равна единице. При этом нагрузка на один резец составляла

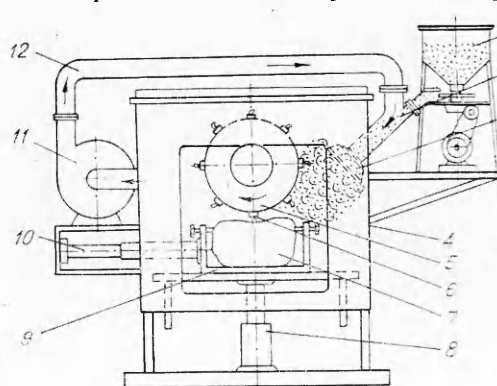


Рис. 1. Экспериментальный стенд для изучения восплаемости пыли фрикционными искрами:

1 — пылеподатчик; 2 — смеситель; 3 — раструб; 4 — взрывная камера; 5 — режущая коронка; 6 — резец; 7 — образец породы; 8 — гидродомкрат вертикальной подачи; 9 — подвижный стол; 10 — гидродомкрат горизонтальной подачи; 11 — вентилятор; 12 — воздухопровод.

1—3 кВт. Воспламенение угольной пыли происходило через 15—80 с непрерывного искрения в зависимости от скорости возрастания нагрузки. Чем интенсивнее увеличивалась нагрузка, тем быстрее происходило воспламенение. При трении резцов о песчаник взрывы угольной пыли отмечались лишь при высоких нагрузках с добавлением метана к смеси в количестве 2,7% и более.

Проведенными исследованиями впервые в горной практике выявлена опасность в шахтах, связанная