

М. Б. РАВИЧ и Б. А. ЗАХАРОВ

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ОГНЕУПОРОВ НА ПРОЦЕСС  
ГОРЕНИЯ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА**

(Представлено академиком М. В. Кирпичевым 2 XI 1939)

В современной технике широко применяют сжигание газа на поверхности огнеупоров (1). Сущность поверхностного беспламенного горения и влияние состава материалов поверхности на процесс горения остаются на сегодняшний день недостаточно выясненными (2), несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу (3). Целью проводимых нами исследований является изучение кинетики и механизма беспламенного горения, а также возможности активации огнеупоров, применяемых в процессе беспламенного горения.

Применение активных огнеупоров может оказаться существенным для сжигания газа при более низких температурах, что имеет особое значение при использовании низкокалорийных газов—доменного, сланцевого, ваграночных, продувочных газов, получаемых в установках водяного газа, и др., а также при пуске в ход топок, работающих на любом виде газообразного топлива.

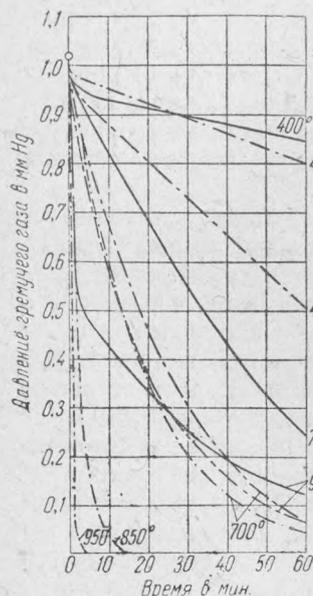
В настоящей работе излагаются результаты изучения влияния некоторых огнеупорных материалов на скорость горения газа и экспериментального выяснения возможности активации огнеупоров, применяемых в технике поверхностного горения.

Изучение кинетики горения проводилось со стехиометрической смесью водорода и кислорода при начальном давлении около 1 мм ртутного столба по статическому методу. Водяной пар, образующийся при горении гремучего газа, вымораживался жидким воздухом. Скорость процесса горения измерялась по понижению давления в реакционной кварцевой трубке посредством манометров Мак-Леода.

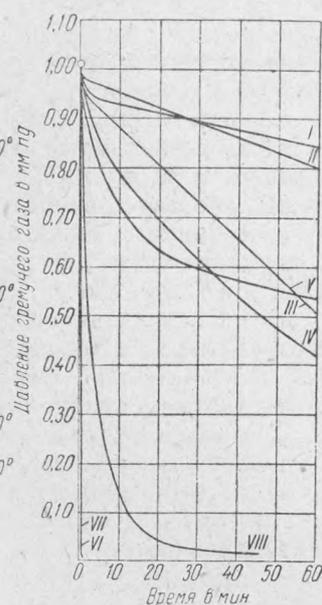
Исследование проводилось в интервале температур от 100 до 950° в пустой кварцевой трубке, а также в кварцевой трубке, последовательно заполнявшейся равным числом зерен (250 штук) исследуемого огнеупора при размере зерен около 5 мм. Температура в реакционной трубке в процессе опыта поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 5^\circ$  при высоких температурах. При температуре 400° и ниже температурные колебания не превышали  $\pm 2^\circ$ . Замеры температуры проводились посредством платино-платинородиевой термопары, установленной в кварцевом чехле, впаянном в реакционную трубку.

Первоначально трубка заполнялась битым кварцем, затем шамотным кирпичом, используемым в беспламенных горелках. Далее испытывался

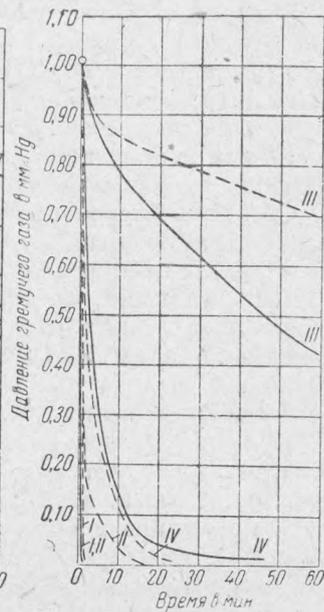
шамотный кирпич, активированный осаждением на его поверхности следующих окислов: а) никеля (10%  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ); б) железа (10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) с добавкой калия (0.1%  $\text{K}_2\text{O}$ ) и алюминия (0.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); в) ванадия (1.9 и 3.7%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Окислы никеля и железа наносились на шамот в виде нитратов с последующим прокаливанием при температуре 450°. Пятиокись ванадия наносилась на шамот двумя способами: 1) из смеси пятиокиси ванадия с крахмалом с последующим прокаливанием при температуре 300° (содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$ —1.9%, катализатор IV, фиг. 1) и 2) осаждением из аммиач-



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Фиг. 1.—Скорости горения гремучего газа при различных температурах: в пустой кварцевой трубке—; в трубке с кварцевым заполнением— — —; в трубке с шамотным заполнением— — —.

Фиг. 2.—Скорости горения гремучего газа при 400° в кварцевой трубке в присутствии различных заполнений: I—пустая кварцевая трубка, II—шамотное заполнение, III—кварцевое заполнение, IV и V—заполнение шамотом, активированным нанесением ванадия, VI—заполнение шамотом, активированным осаждением никеля, VII—заполнение шамотом, активированным осаждением железа, VIII—заполнение шамотом, активированным осаждением дунитом.

Фиг. 3.—Влияние термической обработки огнеупоров в течение 8 час. при 950° на скорость горения гремучего газа: — до обработки, — — — после обработки. I—шамот, активированный никелем, II—шамот, активированный железом с промоторами, III—шамот, активированный ванадием, IV—дунит.

ного раствора ванадата аммония с последующим прокаливанием при температуре 350° (содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$ —3.7%, катализатор V).

После получения положительных результатов с шамотом, активированным окислами никеля и железа, был испытан в аналогичных условиях естественный уральский огнеупор дунит, содержащий около 8%  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , до 0.25%  $\text{NiO}$  и до 0.6%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Фиг. 1—3 иллюстрируют скорость процесса горения гремучего газа по уменьшению давления газовой смеси в реакционной трубке в течение опыта.

На фиг. 1 представлены результаты, полученные при работе с кварцевой трубкой пустой, а также заполненной битым кварцем и шамотом при температурах 400, 700 и 900° (для шамота 400, 700, 850 и 950°). Из рас-

смотрения кривых фиг. 1 видно, что заполнение кварцем увеличивает скорость реакции при температурах 400 и 700°. Скорость процесса горения в трубке с заполнением шамотом при 400° мало отличается от скорости горения в пустой кварцевой трубке. При более высокой температуре (700°), и в особенности порядка 900°, скорость горения в трубке с заполнением шамотом значительно превосходит скорость горения в пустой трубке и в трубке, заполненной битым кварцем.

На фиг. 2 сопоставлены скорости горения гремучего газа при температуре 400° в пустой кварцевой трубке и при заполнении ее исследуемыми материалами. Скорости горения гремучего газа при 400° в пустой кварцевой трубке и в трубке с заполнением шамотом невелики и близки между собой (кривые I и II). При активации шамота нанесением на его поверхность пятиоксида ванадия скорость горения увеличивается (кривые IV и V) и значительно превосходит скорость горения в трубке с неактивированным шамотным заполнением, а также несколько превышает скорость горения в трубке с кварцевым заполнением (кривая III).

Особенно быстро протекает процесс горения в трубках, заполненных шамотом, активированным осаждением окислов никеля и железа (кривые VI и VII). Эти кривые накладываются друг на друга, причем сопоставление их с кривыми, представленными на фиг. 1, показывает, что скорость горения в присутствии шамота, активированного окислами никеля и железа, при 400° соответствует скорости горения в присутствии неактивированного шамота при 950° и значительно превышает скорость горения в пустой кварцевой трубке и в трубке с кварцевым заполнением при 900°.

Кривая VIII показывает, что скорость процесса горения в присутствии естественного уральского дунита приближается к скорости горения в присутствии шамота, активированного окислами никеля и железа, и значительно превышает скорость горения в присутствии неактивированного шамота, а также шамота, активированного пятиокисью ванадия. Скорость горения гремучего газа в присутствии дунита при 400° соответствует скорости горения в присутствии шамота при 800°.

В целях установления влияния высокой температуры на активность изучаемых катализаторов они подвергались нагреванию в течение 8 час. при температуре 950°, причем шамот, активированный окислами никеля и железа, прокаливался под вакуумом (0.5 мм ртутного столба).

Кривые, нанесенные на фиг. 3, показывают влияние предварительной термической обработки дунита и активированного шамота на скорость горения гремучего газа. Из рассмотрения кривых видно, что скорость горения на шамоте, активированном окисью никеля, весьма незначительно уменьшается после прокаливания (кривые I), скорость горения на шамоте, активированном окислами железа, снижается более заметно (кривые II). Еще резче снижается после прокаливания скорость горения водорода на огнеупоре, активированном пятиокисью ванадия (кривые III). (В этом случае пятиокись ванадия наносилась по первому способу.)

Скорость горения в присутствии дунита не уменьшается после его прокаливания, напротив, было отмечено некоторое увеличение скорости реакции (кривые IV).

Таким образом установлено, что:

1) Скорость горения водорода при пониженном давлении и низких температурах может быть значительно повышена при активации применяемого в технике шамота путем нанесения на его поверхность некоторых катализаторов, в частности, окислов никеля и железа.

2) Аналогичные результаты были достигнуты при замене активированного шамота уральским дунитом, содержащим повышенный процент железа (по сравнению с шамотом), а также доли процента никеля и хрома.

3) При активации шамота осаждением окислов никеля или железа удается достичь при 400° скорости горения, наблюдаемой в присутствии неактивированного шамота лишь при температуре 950°, т. е. снизить температуру реакции на 550°.

4) Замена шамота естественным дунитом позволяет достичь снижения температуры реакции на 400° при той же скорости горения.

5) Воздействие высокой температуры лишь в малой степени снижает активность шамота, активированного окислами никеля или железа, и не сказывается отрицательно на активности дунита.

Лаборатория беспламенного горения  
Энергетического института  
Академия Наук СССР

Поступило  
3 XI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Bone a. Himus, Coal, its Constitution and Uses (1936); World Power Conference, 3 (1933); М. Равич, Изв. Энергетич. ин-та Акад. Наук, 5, 113 (1937).  
<sup>2</sup> Procès-verbal de la «Journée de la Flamme», Chaleur et Industrie, 213, 5 (1938).  
<sup>3</sup> Bone a. Wheeler, Phil. Trans. A., 206, 1 (1906); Bone, Ber., 46, 5 (1913); Bone a. Townsend, Flame and Combustion in Gases (1927); Bodenstein, ZS. phys. Chem., 29, 664 (1899); 46, 725 (1903); Chapman a. Reynolds, Proc. Roy. Soc. A., 56, 284 (1936); Pease, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 5106 (1930); Larson a. Smith, Journ. Am. Chem. Soc., 47, 346 (1925); Remu. Gönninge, ZS. anorg. u. allg. Chemie, 148, 279 (1925); 149, 283 (1925); Davies, Engineering, 145, 587 (1938); Т. Усенко и В. Финкельштейн, Изв. теплот. ин-та, № 2, 75 (1929); Неймарк, Калашина и Поляков, Acta Physico-Chim. URSS, 9, 733 (1928); Кухарский, Вестник металлопромышленности, № 3 (1934); Урушев, Сборн. н.-исслед. работ Урал. ВТИ (1935).