

Таким образом показана справедливость сформулированных в основном тексте признаков идентификации точки равновесия термодинамической многокомпонентной многофазной системы.

Поступила в редакцию 6/VII 1982,  
после доработки — 28/III 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М., 1971.
2. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1938, 12, 685.
3. Г. Зойтендейк. Методы возможных направлений. М.: ИЛ, 1965.
4. P. Duham. J. Phys. Chem., 1898, 2, 31.
5. И. Пригожин, Р. Дефэй. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
6. У. И. Зангвилл. Нелинейное программирование. М.: Советское радио, 1973.

### ВЗРЫВНОЕ ГОРЕНИЕ СЕРЫ

(вопросы теории)

А. П. Шелякин

(Воронеж)

В [1] замечено, что горение капель серы сопровождается выбросами пламени. Этот процесс идет очень интенсивно и приводит к быстрому выгоранию капли. Причиной процесса является перегруппировка молекулы серы при повышении температуры внутри капли, вследствие чего на одной из стадий выделяется значительное количество тепла, и реакция переходит в цепную, энергетически разветвленную [2]. Оболочка капли удерживает образовавшиеся внутри нее пары только до определенного времени, затем она рвется, и пары серы выбрасываются наружу. При пересечении поверхности горения они воспламеняются, и наблюдается непрерывный процесс горения капли серы с выбросами пламени. Такой вид горения получил название взрывного в отличие от обычного диффузионного, протекающего без выбросов.

Опыты по горению проводились с элементарной серой повышенной чистоты с содержанием примесей менее 0,04%. Эти примеси являются легколетучими компонентами, поэтому они не смогут оказать определяющего влияния на процесс горения.

Таким образом, капля серы горит сразу двумя способами — на диффузионный режим горения накладывается взрывной, причем выгорание массы капли во взрывном режиме происходит интенсивнее, чем в обычном диффузионном. Схемы обоих режимов горения представлены в работе [2].

Ранее исследована скорость горения капель серы при избыточном давлении окружающей среды от 0 до 1,5 МПа [3] и температурах от 500 до 1200°C [4]. С помощью давления удалось отделить взрывное горение от диффузионного и определить скорость каждого из этих процессов в отдельности. Однако полученные экспериментальные результаты еще не получили строгого математического объяснения. Настоящая работа восполняет этот пробел и теоретически описывает протекание диффузионного процесса горения с учетом взрывного. Работа опирается на теорию диффузионного горения капли Варшавского.

Уравнение теплового баланса для капли серы имеет следующий вид:

$$M[q_n - q_v + c_n(T - T_n)] = 4\pi r^2 \lambda \cdot dT/dr, \quad (1)$$

где  $M$  — масса капли, выгорающая в единицу времени;  $q_n$  — теплота испарения серы;  $q_v$  — количество тепла, выделяемое при перегруппировке молекулы серы;  $c_n$  — удельная теплоемкость паров серы;  $\lambda$  — теплопроводность жидкой серы;  $T$  — текущая температура;  $r$  — текущий радиус

капли;  $T_k$  — температура поверхности капли. Левая часть равенства — расход тепла на испарение серы и нагрев пара от температуры на поверхности капли до текущей температуры за вычетом тепла, выделяемого при перегруппировке молекулы серы. Обычно за  $T_k$  берут  $T_{кип}$  жидкости. Проинтегрируем уравнение (1) от  $T_k$ ,  $r_k$  до  $T_r$ ,  $r_r$  при условии, что  $\lambda$  и  $c_{п}$  принимают средние постоянные значения, соответствующие температуре  $(T_k + T_r)/2$ . Здесь  $r_k$  — радиус капли;  $r_r$  — радиус поверхности горения;  $T_r$  — температура в зоне горения. После интегрирования будем иметь

$$M = \frac{4\pi\lambda}{c_{п} \left( \frac{1}{r_k} - \frac{1}{r_r} \right)} \ln \left[ 1 + \frac{c_{п} (T_r - T_k)}{q_{п} - q_{в}} \right]. \quad (2)$$

Это выражение определяет скорость горения капли серы с учетом составляющей взрывного горения.

Результаты расчета скорости горения серы сопоставлены с экспериментальными данными [4]. Характеристика скорости горения может быть определена по формуле

$$k = 6M/\pi\delta\rho, \quad (3)$$

где  $\delta$  — диаметр капли;  $\rho$  — плотность жидкости.

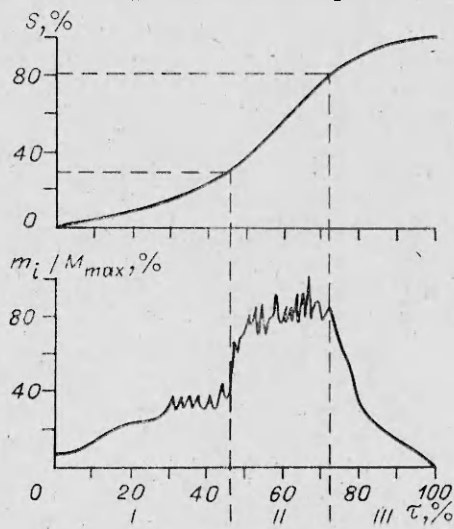
При температуре  $1000^\circ\text{C}$  величина  $k$ , полученная экспериментально, составляет 1,30; 1,25 и 1,27  $\text{мм}^2/\text{с}$ , а определенная по формуле (3) — 1,27  $\text{мм}^2/\text{с}$ , при  $1100^\circ\text{C}$  — 1,34; 1,35 и 1,36  $\text{мм}^2/\text{с}$  экспериментально и 1,42  $\text{мм}^2/\text{с}$  теоретически. При расчете скорости горения по (2), исходя из кинограмм [3], учитывалось, что радиус поверхности горения превышает радиус капли на 25%,  $q_{п} = 287$  кДж/кг,  $q_{в} = 268$  кДж/кг.

На основе полученных осциллограмм построены дифференциальные и интегральные кривые горения капли серы в зависимости от времени (см. рисунок). Обе кривые построены в безразмерных координатах, где  $\tau$  — время горения капли,  $S$  — доля сгоревшей массы капли за время  $\tau$ . Описание осциллограммы представлено в [1]. Дифференциальная кривая показывает характер пульсаций скорости горения во времени, а интегральная — количество сгоревшей массы капли за период времени  $\tau$ .

В периодах *I* и *III* горение протекает только в диффузионном режиме, а в периоде *II* — одновременно в диффузионном и взрывном, поэтому скорость горения капли в периоде *II*

$$M = M_{д} + M_{в}, \quad (4)$$

где  $M_{д}$  и  $M_{в}$  — масса капли, выгорающая в единицу времени только за счет диффузионного и взрывного горения соответственно.



Исходное уравнение теплового баланса показывает, что тепло, образующееся при горении серы, идет на испарение всей массы  $M$  серы и на ее перегрев до температуры  $T$ , поскольку процесс горения жидкого топлива идет путем окисления паров. Однако очень важной индивидуальностью элементарной серы является то, что при нагреве серы от точки плавления до точки кипения в области температур  $210-360^\circ\text{C}$  имеет место очень мощная экзотермическая реакция, возникающая при

Интегральная и дифференциальная кривые горения капли серы в зависимости от времени.

*I* — инкубационный период; *II* — период интенсивного горения; *III* — период догорания.

перегруппировке молекулы серы. Девиватограмма процесса представлена в работе [5]. Вся масса серы проходит это состояние, в результате чего выделяется избыточное тепло  $q_b$ . Горение же капли осуществляется как при испарении серы с поверхности (диффузионный режим), так и в результате выброса паров изнутри капли (взрывной режим). Поэтому всегда  $M_b < M$ .

По дифференциальной и интегральной кривым определено, что продолжительность I периода составляет 46%, II — 26% и III — 28% полного времени горения капли серы. При этом в периодах I и III сгорает 48% массы всей капли, а в периоде II — 52%. Если допустить, что  $M_d$  и  $M_b$  постоянны и соответствуют некоторым средним величинам, то получается, что во II периоде в чисто взрывном режиме сгорает 35% массы всей капли, а в диффузионном соответственно оставшиеся 17%. Отсюда видно, что взрывное горение по интенсивности превышает диффузионное примерно в 2 раза.

Из формулы (2) определим отношение интенсивности горения капли серы в суммарном процессе к интенсивности горения в чисто диффузионном процессе при  $T_r = 1000^\circ\text{C}$ .

$$\frac{M}{M_d} = \frac{M_b + M_d}{M_d} = \frac{\ln \left[ 1 + \frac{c_{II}(T_r - T_K)}{q_{II} - q_b} \right]}{\ln \left[ 1 + \frac{c_{II}(T_r - T_K)}{q_{II}} \right]} \approx 3,0,$$

откуда  $M_b/M_d \approx 2,0$ . Это также подтверждает справедливость полученной формулы (2).

Таким образом, путем решения исходного дифференциального уравнения получена формула для определения скорости горения капель серы, учитывающая диффузионное горение выброшенных изнутри капли паров серы.

Поступила в редакцию 11/X 1982,  
после доработки — 9/II 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шелякин, И. С. Капошни. ЖПХ, 1977, 50, 2.
2. А. П. Шелякин, Б. Т. Васильев, А. Г. Воротников. ЖПХ, 1980, 53, 4.
3. А. П. Шелякин, С. В. Закарян, Б. Т. Васильев и др. Докл. АН СССР, 1978, 239, 5.
4. А. П. Шелякин, Б. Т. Васильев, А. Г. Воротников. ФГВ, 1980, 16, 2.
5. А. П. Шелякин, Б. Т. Васильев, А. С. Клепач. — В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота. № 4. М., 1982.

### СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ В НЕВЕСОМОСТИ

В. П. Самсонов  
(Чебоксары)

В открытых диффузионных пламенах значительная часть необходимого для горения кислорода доставляется в зону реакции за счет свободной конвекции, поэтому влияние свободноконвективного массопереноса на существование гетерогенного диффузионного пламени играет решающую роль. В случае гомогенного диффузионного пламени, когда скорость истечения струи горючего сравнима со скоростью конвективного подъема продуктов горения, влияние подъемных сил на турбулентность, температурное поле, длину и форму пламени остается весьма существенным [1—3]. Этим обусловлен тот факт, что в последние годы детальному изучению роли свободной конвекции, необходимому для раз-