

УДК 541.126

ПРОБЛЕМЫ ГОРЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

А. Г. Мержанов

Рассмотрены процессы горения, приводящие к образованию ценных продуктов химической технологии и металлургии: ацетилен, сажа, исходные вещества кислотного производства, окислы металлов, ферросплавы, тугоплавкие соединения и др. Подчеркнуты возможности и достоинства процесса горения как химико-технологического приема. На конкретных примерах проанализированы перспективы широкого использования процессов горения в химической технологии и металлургии. Рассмотрены некоторые вопросы развития теории горения, связанные с технологическими проблемами.

Библиография — 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 827 |
| II. Основные виды технологических процессов горения | 828 |
| III. Процесс горения как химико-технологический прием | 836 |
| IV. Некоторые перспективные направления использования процессов горения в химии и технологии | 841 |
| V. Технологические процессы и теория горения | 845 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Под горением обычно понимают протекание сильно экзотермической химической реакции при температурах, развиваемых в результате саморазогрева вещества. Существует два принципиально отличающихся режима горения: послойный (волновой) и объемный. При послойном процессе реакция протекает в узкой зоне, отделяющей исходные реагенты от разогретых продуктов реакции и самопроизвольно перемещающейся по веществу с определенной скоростью в виде волны горения. При объемном процессе реакция протекает в некоторой камере сгорания, в которую непрерывно подаются исходные вещества и выводятся продукты реакции; при этом осуществляется смешение исходных веществ с продуктами реакции. Характерная особенность процессов — в обоих случаях высокие температуры, при которых протекает реакция, возникают в ходе самой реакции за счет освобождения химической энергии исходной системы и не связаны с подводом энергии извне. Существуют и другие формы горения. К ним относится, например, диффузионное горение газов. Здесь реагенты не перемешаны и подводятся к фронту пламени с разных сторон, а положение фронта стабилизировано в пространстве.

Основы теории горения были заложены в 30—40-х годах в фундаментальных исследованиях Н. Н. Семенова и его школы^{1—3}. Н. Н. Семенов⁴, рассмотрев закономерности тепловыделения и теплоотвода в реагирующем веществе, впервые рассчитал критические условия теплового взрыва. В дальнейшем Франк-Каменецкий^{5, 6} и Тодес^{7—10} существенно развили теорию теплового взрыва газов. Теория распространения пламени была создана Зельдовичем и Франк-Каменецким¹¹. Зельдович разработал теорию пределов горения¹², теорию горения неперемешанных газов¹³, а так-

же рассмотрел тепловой режим экзотермических реакций в проточном реакторе^{14, 15}. Ряд теоретических исследований теплового взрыва, зажигания и распространения волны горения в конденсированных системах проведен автором данного обзора¹⁶⁻²⁰.

В области практического использования процесса горения можно выделить два важных направления: энергетическое и химико-технологическое. В первом случае используют тепло реакций горения и очень часто, но не всегда, энергию расширяющихся газообразных продуктов. Во втором случае представляет интерес сам продукт горения, который является целевым веществом химико-технологического процесса.

Энергетическое направление получило огромное развитие и оказалось сильное влияние на теорию горения. Практически все задачи в теории горения были стимулированы проблемами использования химической энергии. В свою очередь специалисты в области теории горения внесли серьезный вклад в энергетику. Общими усилиями ученых и конструкторов были развиты такие области как моторостроение, теплоэнергетика, ракетная техника.

Что касается химико-технологического направления, то оно развивалось в основном химиками-технологами и металлургами, в отрыве от теории горения, и свелось к разработке технологии отдельных продуктов. К сожалению, объем и уровень исследований здесь недостаточно высоки и не соответствуют большому значению этой проблемы для народного хозяйства.

В данной работе сделана попытка систематизировать основные процессы горения, используемые для получения полезных веществ (газообразных и конденсированных продуктов химической промышленности, металлов и сплавов, тугоплавких неорганических соединений и др.), сформулировать специфические особенности процесса горения как химико-технологического приема и обсудить некоторые проблемы развития данного направления. Применительно к химической технологии и металлургии представляют интерес и другие вопросы, связанные с горением. К ним относятся пожаро- и взрывобезопасность химических производств (теоретические основы техники безопасности); создание технологических печей, работающие на сжигании натурального топлива; организация термических процессов в пламенах. Однако здесь ограничимся обсуждением только синтетических проблем, которые представляются наиболее актуальными и наименее исследованными.

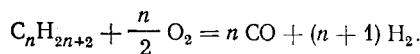
II. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Рассмотрим кратко наиболее распространенные технологические процессы горения.

1. Горение углеводородов

Горение углеводородов используется в химической промышленности для получения различных продуктов (технологического газа, этилена и ацетилена, сажи и др.). Существует много разновидностей процесса, отличающихся видом исходного сырья (обычно применяются природный газ и воздух), соотношением концентраций горючего и окислителя, конструкцией горелок или камер сгорания, способами отбора целевых продуктов.

Для получения технологического газа осуществляется сгорание углеводорода по схеме



Продукты этой реакции являются термодинамически равновесными и используются для синтеза аммиака и метанола²¹.

При получении ацетилена и сажи организуется процесс неполного сгорания²²⁻²⁶. Для этого берут избыток углеводорода, который пиролизуется в пламени, образованном сгоранием основной части углеводорода, по схеме



Такой процесс получил название окислительного пиролиза. Иногда для горения и пиролиза используют разные углеводороды; при этом пиролизуемый углеводород вводят непосредственно в поток продуктов горения. Ацетилен является одним из промежуточных продуктов пиролиза. Поэтому для его получения осуществляют закалку (обычно впрыскивают воду в реагирующую смесь). Длительность стадии пиролиза (она должна быть оптимальной) и интенсивность закалки (она должна быть большой) определяют выход ацетилена — основной показатель эффективности той или иной технологической схемы.

Сажа является конечным продуктом пиролиза и при ее производстве стараются провести пиролиз полнее. Специфическая конструктивная особенность установок для получения сажи — наличие отборников конденсированной фазы (сажеуловители). Важными характеристиками сажи являются дисперсность и примесный состав, которые зависят от условий пиролиза и вида исходного сырья. Благодаря различию в этих показателях существует большое количество марок сажи того или иного назначения.

При получении ацетилена и сажи описанным методом сам процесс горения не приводит к образованию целевых продуктов и играет вспомогательную роль источника высокой температуры. Для производства сажи, кроме окислительного пиролиза, используют и другие приемы, например, горение и детонацию ацетилена (ацетиленовая сажа)^{27, 28}. На рис. 1 в качестве иллюстрации влияния условий синтеза на характеристики продукта приведена зависимость удельной поверхности сажи от начального давления ацетилена²⁸.

Одним из новых методов получения этилена и ацетилена является так называемое погружное горение углеводородов^{29, 30}. Этот метод заключается в следующем. В жидкий углеводород (например, керосин) вдувают подогретый до температуры $\sim 600^\circ$ кислород. В образовавшихся пузырях происходит испарение и горение углеводорода. После того как кислород выгорит, пиролизующиеся пары углеводорода образуют этилен и ацетилен. При контакте с жидкой фазой происходит эффективная закалка. Отходящие газы содержат существенное количество целевых продуктов.

Горение углеводородов используется и при получении цианистого водорода (производство синильной кислоты). В этом случае в исходную смесь или в поток продуктов горения вводят аммиак³¹⁻³³. Схема брутто-реакции имеет вид

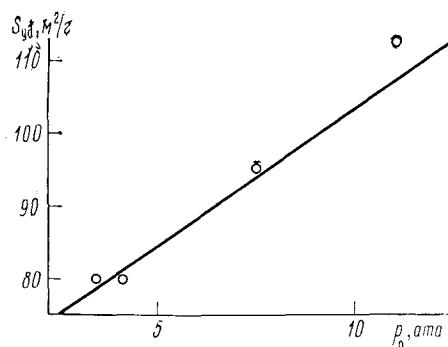


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности сажи от начального давления ацетилена²⁸

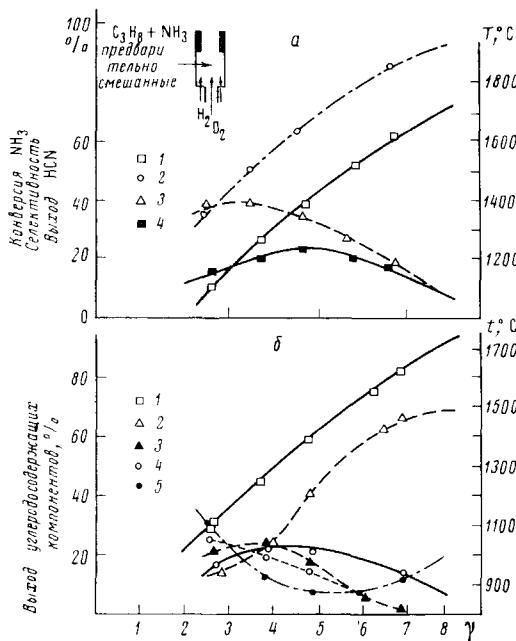


Рис. 2. Зависимость температуры горения и выхода углеродсодержащих продуктов от отношения объемных расходов у смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NH}_3$. *a*: 1 — температура, 2 — конверсия, 3 — селективность, 4 — выход HCN (определенный по N); *б*: 1 — температура, 2—5 — выходы углеродсодержащих компонентов (определенные по C): 2 — CO , 3 — C_2H_4 и C_2H_2 , 4 — CH_4 , 5 — CO_2

Выход цианистого водорода (по N) высокий. Процессы различаются видом исходного сырья (например, $n=1^{31}$ и $n=3^{33}$) и условиями смешения реагентов. Основные результаты по синтезу HCN, полученные в работе ³³, представлены на рис. 2.

2. Газопламенный синтез газообразных продуктов из элементов

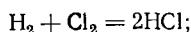
Схема реакции имеет вид:



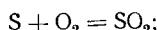
где X, Y — исходные реагенты, Z — продукт реакции (индексы «ж» и «г» указывают соответственно на жидкое и газообразное состояние вещества). Процесс горения легко реализуется в горелках или камерах сгорания с очень высокой полнотой реакции — принципиальных трудностей в организации горения нет. Дальнейшие разработки в этом направлении связаны в основном с интенсификацией процесса и утилизацией тепла горения. В этом отношении очень эффективной оказалась топочная техника, созданная при решении теплоэнергетических задач (см., например, ³⁴).

Процессы газопламенного синтеза газообразных веществ из элементов нашли широкое применение в кислотном производстве для получения

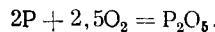
а) хлористого водорода (производство соляной кислоты)



б) сернистого ангидрида (производство серной кислоты)

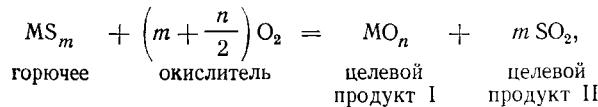


в) фосфорного ангидрида (производство фосфорных кислот)



3. Окислительный обжиг сульфидного сырья

Этот процесс³⁵⁻³⁷ интересен тем, что дает одновременно два целевых продукта, имеющих совершенно различное назначение:



Окислы металлов используются в металлургии для получения металлов, а сернистый ангидрид в химической промышленности для производства серной кислоты. Сульфидное сырье широко распространено в природе ($M = Fe, Mo, Cu, Ni, Zn$ и др.).

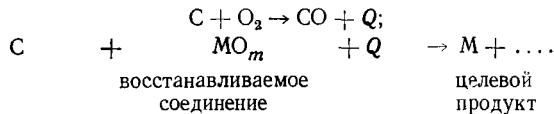
Обжиг проводится обычно в реакторах горения с кипящим слоем при воздушном дутье. В реактор непрерывно вводятся частицы концентрата и выводятся огарки (частицы окисла). Для регулирования температуры иногда осуществляется впрыск воды в реактор. Разновидности конструкций реакторов с кипящим слоем для обжига сульфидного сырья подробно обсуждены в ³⁷. Основная трудность при организации обжига — достижение полноты реакции. Характерной особенностью процесса являются сравнительно низкие температуры. Так, например, обжиг пирита (FeS) ведется при температурах 800 — 900° , а молибденита — при 600° . При более высоких температурах наступает комкование, оплавление, ухудшение доступа воздуха к внутренним слоям частицы, и показатели процесса снижаются. Интересно, что адиабатические температуры горения сульфидов намного выше температур обжига. Так, например, при горении сульфида молибдена на воздухе развивается температура $\sim 1500^\circ$, а в кислороде — выше 3000° . Такое большое различие между максимальными возможными и реальными температурами говорит о том, что обжиг в реакторах с кипящим слоем не является лучшим способом организации горения и что имеются большие ресурсы для интенсификации процесса. Строго говоря, существующий процесс обжига мало похож на горение. Правда, он близок к объемному горению, однако, вследствие значительного искусственного понижения температуры, горение сильно вырождено. Не случайно в технической литературе, относящейся к данному вопросу, термин «горение» не используется, а реакторы горения называются печами.

Известно, однако, удачные попытки иной организации процесса горения сульфидов. Так, в работе³⁸ приведены результаты горения пирита в циклонной камере с тангенциальным вводом. Температура процесса 1400°. При этой температуре окисел жидкий, что создает определенные удобства при разделении продуктов горения. Возможности использования циклонных топок для обжига сульфидного сырья рассмотрены в³⁹.

Следует отметить, что в настоящее время оба целевых продукта горения совместно не производятся. В химической промышленности процесс настроен на получение сернистого газа, а окислы являются побочным продуктом невысокого качества, в металлургии — наоборот. Это также является признаком недостаточно совершенной организации процесса.

4. Доменный процесс

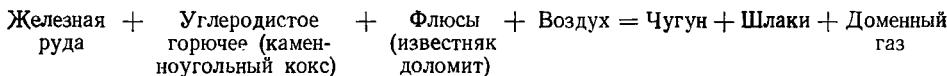
Доменный процесс является одним из наиболее старых и наиболее важных процессов в металлургии. Он основан на неполном горении углерода и схематически может быть представлен в виде:



Углерод играет роль и горючего, и восстановителя. При сгорании частиц углерода выделяется тепло, которое нагревает смесь окисла металла с оставшимся углеродом до температур, при которых идет восстановление металла. При умеренных температурах в восстановлении металла принимает участие и CO , образовавшаяся при горении углерода. Восстановленный металл является целевым продуктом доменного процесса.

Доменный процесс по своей схеме похож на окислительный пиролиз. Здесь также осуществляется неполное горение, также процесс горения играет вспомогательную роль источника нагрева. Однако химическая сущность основной реакции, приводящей к образованию целевого продукта, различна.

Наибольшее распространение доменный процесс получил для выплавки чугуна из железных руд:

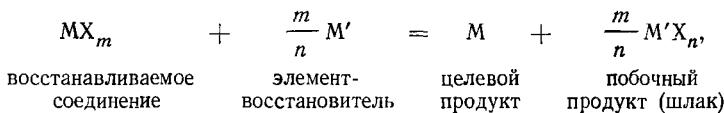


Доменная печь (реактор горения) состоит из горна, в котором производится сжигание топлива и плавка, и шахты, в которой находится поступающий в горн плавильный материал. Температура в горне при выплавке чугуна 1300—1900°.

Доменным способом получают и другие металлургические продукты, например, ферромарганец из марганцевых руд.

5. «Внепечная» металлотермия

Основная цель металлотермии ⁴⁰⁻⁴² — получение металлов из их окислов (или других соединений) путем проведения окислительно-восстановительных реакций в конденсированной фазе с использованием в качестве восстановителей химических элементов. Химическая схема металлотермического процесса имеет вид:

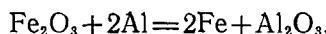


где $M = \text{Fe, Mn, V, Co}$ и др.; $M' = \text{Ca, Al, Si, Mg}$ и др.; $X = \text{O, Cl}$ и др.

Металлургические процессы известны давно; первые опыты были проведены Бекетовым еще в прошлом столетии.

Если при металлургическом восстановлении выделяется много тепла, процесс может протекать в режиме горения. В этом случае в метал-

лургической литературе говорят о «внепечной»* металлурмии. Наиболее известный в теории горения пример — горение железо-алюминиевого термита, подробно изученное в работах⁴³⁻⁴⁵:



Одна из важных практических задач металлурмии — выплавка металлов или сплавов **. Ее можно проводить лишь в том случае, если металлическая и шлаковая фазы в продуктах горения разделяются. Для этого необходимо и достаточно, чтобы температура горения была больше температуры плавления продуктов ***, а время фазоразделения при температуре горения было меньше времени тепловой релаксации (остывания) системы.

Эффективность выплавки зависит от полноты окислительно-восстановительных реакций и фазоразделения. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость выхода металла от размеров частиц окисла железа и алюминия при выплавке ферроалюминиевой лигатуры (80% Fe, 18% Al и 2% Si). Шихта состояла из 10 кг окиси железа (98% Fe_2O_3) 4,9 кг алюминиевого порошка (97% Al), 0,8 кг извести (90% CaO)⁴¹. Изучение возможностей регулирования металлурмических процессов с целью обеспечения полноты указанных процессов составляет основную задачу исследований в этой области. Один из наиболее эффективных приемов — введение добавок различного назначения (шлакообразующих, подогревающих и др.). Температура металлурмической выплавки велика и обычно составляет 2000—3000°. Реакторы горения для металлурмической плавки представляют собой очень простые открытые сосуды с огнеупорными стенками и отверстием для слива металла, в которые загружается шихта и устанавливается воспламенитель (запал).

Наибольшее распространение металлурмическая выплавка получила в черной металлургии для производства ферросплавов и лигатур⁴¹⁻⁴⁶; при этом наиболее типичным элементом-восстановителем является алюминий.

В металлурмии известны и комбинированные процессы, в которых осуществляется горение с дополнительным источником тепла (подогре-

* Термин «внепечная» металлурмия неудачен. Во-первых, он не строг терминологически. Слово «внепечная» означает, что печь есть, но процесс почему-то проводится вне ее, где-то рядом. Точнее передали бы смысл слова «непечная» или «беспечная». Во-вторых, и это, пожалуй, главное, данный термин не отражает сущности процесса, а характеризует техническое следствие (отсутствие печи). В этом смысле более правильно говорить о самораспространяющихся металлурмических процессах.

** Для получения сплавов проводят совместное восстановление двух (или нескольких) соединений.

*** Очень часто температура горения больше также и температур плавления реагентов, и металлурмическое восстановление при горении протекает полностью в жидкой фазе.

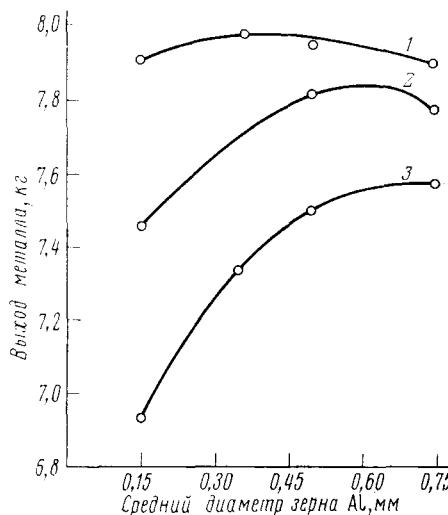


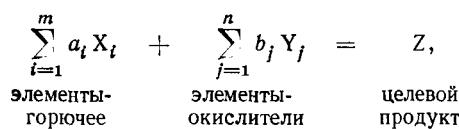
Рис. 3. Влияние среднего размера частиц алюминия на выход металла при размере частиц окиси железа: 1 — 0,36; 2 — 0,55; 3 — 0,76 мм⁴¹

вающие добавки, повышение начальной температуры шихты путем нагрева в печах). Это значительно расширяет набор систем, в которых можно осуществить процесс горения. Доменный процесс также можно отнести к процессам металлотермического восстановления. Здесь роль элемента-восстановителя играет углерод. Однако своеобразие дополнительного источника тепла (горение углерода на воздухе) предопределяет иную, более сложную организацию производства.

Металлургические процессы применяются и для получения цветных металлов⁴²; однако здесь в отличие от производства ферросплавов и лигатур процессы горения используются менее эффективно.

6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений

Это самый «молодой» технологический процесс горения⁴⁷⁻⁵⁰. Работы в этой области начались в 1967 г. после того, как было обнаружено явление распространения фронта горения в смесях порошков тугоплавких химических элементов, приводящее к образованию тугоплавких соединений. В дальнейшем стали применять для синтеза и другие элементы (нетугоплавкие, жидкые и газообразные). Обобщенная химическая схема процесса, получившего название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеет вид



$X = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W}$ и др.; $Y = \text{B, C, N, Si, S, Se, Al}$ и др.;
 $Z = \text{бориды, карбиды, нитриды, силициды}$ и др.

Элементы X представляют собой порошки металлов, Y — используются в порошкообразном, жидким или газообразном состояниях, продукт Z тугоплавкий и при температуре горения находится обычно в твердом состоянии. Элементы X (металлы) играют роль горючего, элементы Y (неметаллы) — окислителя. Химическое взаимодействие элементов проекает в конденсированной фазе, даже в случае, если один из реагентов — газ. В большинстве процессов взаимодействие X и Y происходит с выделением большого количества тепла, что и предопределяет возможность горения. Таким образом, СВС представляет собой сильноэкзотермическое взаимодействие химических элементов в конденсированной фазе, протекающее в режиме горения.

В настоящее время, кроме обычных вариантов $m=1$ и $n=1$, осуществлены и другие случаи ($m \neq 1$, $n \neq 1$), приводящие к синтезу более сложных соединений:

- а) $m=1, n=2$ (карбонитриды MC_xN_y , где $M=Ti, Zr, Nb, Ta$ ⁵¹;
 б) $m=2, n=1$ ($Nb_xZr_{1-x}N$ ⁵¹, $Mo_xNb_{1-x}S_2$, $Ti_xCr_{1-x}B_2$, $Ti_xW_{1-x}C$ ^{52, 53});
 в) $m=2, n=2$ (сложный карбонитрид $Nb_xZr_{1-x}C_yN_z$ ⁵¹).

Процесс СВС является одним из самых высокотемпературных процессов горения (т. гор. ~ 2500 — 4000°).

В зависимости от агрегатного состояния элементов осуществляется три типа СВС-процессов:

- 1) горение смесей порошков X и Y в вакууме или инертной газовой среде (например, получение карбидов, боридов, силицидов);
 - 2) горение порошков X в газообразном окислителе Y (например, получение нитридов при горении металлов в газообразном азоте);

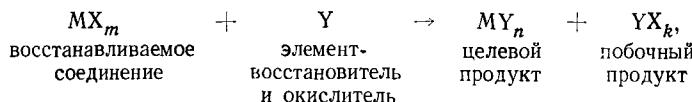
3) горение порошков X в жидким окислителе Y (например, получение нитридов при горении металлов в жидким азоте). Порошки либо предварительно спрессовываются, либо используются в насыщенном состоянии.

Процесс СВС проводят в специальных реакторах, различающихся для трех рассмотренных типов. Наибольшее распространение сейчас получили реакторы безгазового синтеза для СВС-процессов первого типа⁵⁴. Характерной особенностью СВС-процессов является отсутствие побочных продуктов. Это, а также возможность осуществления полного превращения реагирующих веществ (количественный выход), позволяет получать целевые тугоплавкие продукты высокого качества, удовлетворяющие самым строгим требованиям современного материаловедения.

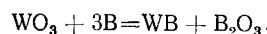
В качестве примера рассмотрим получение методом СВС карбида титана, который эффективно используется в составах твердых сплавов, высокотемпературных материалах, абразивных паст. Исследование механизма горения смесей порошков титана с сажей⁵⁵ позволило установить основные факторы, управляющие скоростью и полнотой синтеза. К ним относятся размер частиц титана, плотность шихтовых таблеток, соотношение реагентов в шихте, теплоотдача от продуктов горения. Линейная скорость горения стехиометрической смеси в опытах⁵⁵ изменялась в пределах 0,5—5 см/сек в зависимости от параметров исходной смеси. Расчетное значение адиабатической температуры 3200 К, экспериментальное ~3000 К⁵⁶.

На базе исследований механизма горения системы титан — углерод была разработана эффективная технология получения карбида титана⁵³, основанная на проведении СВС-процесса в периодических реакторах емкостью 4—10 л. Эта технология позволила организовать опытное производство порошков карбида титана высокого качества. Карбид титана, полученный из титанового порошка марки ПТС (или ПТМ) и сажи марки ПМ-15 ТС, в оптимальных условиях синтеза имеет следующий состав: связанный углерод — 19,6—19,8 вес.%; свободный углерод — 0,1 вес.%; кислород — 0,1 вес.%; азот — следы.

На основе СВС развиваются сейчас различные комбинированные процессы. Один из них представляет собой сочетание СВС и металлотермии. Одна из возможных схем процесса имеет вид



Примером такого процесса может послужить реакция⁵⁷



Сущность этого комбинированного процесса заключается в том, что металл, являющийся одним из реагентов в процессе СВС, образуется в результате металлотермической реакции, которая предшествует процессу СВС. Комбинированный процесс дешевле, чем СВС, но дает продукты более низкого качества.

Наибольшее применение в настоящее время метод СВС получил для производства порошков тугоплавких соединений, хотя возможны и представляют интерес и другие его применения (получение прочных изделий, нанесение покрытий, синтез монокристаллов). Общая схема использования СВС-процессов и СВС-продуктов изображена на рис. 4.

Таковы, в общих чертах, наиболее распространенные технологические процессы горения. Они различаются по многим показателям: виду использования сырья, агрегатному состоянию и назначению продуктов го-

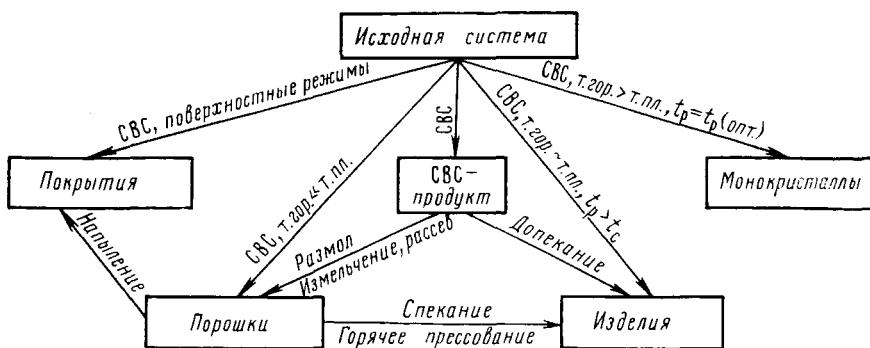


Рис. 4. Схема использования CVC-процессов и CVC-продуктов. Обозначения: т. гор. — температура горения; т. пл. — температура плавления продукта; t_p — время тепловой релаксации (остывания) продукта; t_p опт. — оптимальное значение t_p ; t_c — время спекания

рения, химической природе реакции горения, режиму и температуре горения и др. Основное, что их объединяет, — продукты горения содержат полезное вещество, ради которого и осуществляется процесс. Сопоставление некоторых показателей описанных процессов приведено в таблице.

III. ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ КАК ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРИЕМ

1. Технологические особенности процесса горения

Рассмотрим теперь основные специфические черты процесса горения, позволяющие охарактеризовать его как химико-технологический прием, и проведем там, где это возможно, сопоставление с наиболее распространенными печными и бурно развивающимися в настоящее время плазменными процессами.

Почти все особенности горения связаны с сильной экзотермичностью процесса. Она обусловливает высокие температуры горения и отсутствие внешних затрат энергии на проведение процесса. Высокие температуры, в свою очередь, предопределяют большие скорости реакции и полноту превращения исходных веществ в конечные*.

Полнота реагирования обеспечивает для конденсированных целевых продуктов высокое качество, а для газообразных — большой выход**. Громадные скорости реакции приводят к высокой производительности процесса. С отсутствием необходимости вводить энергию извне связана простота, надежность оборудования. Эти факторы определяют выгодные экономические показатели процесса. Таким образом, горение как химико-технологический прием позволяет получать продукты высокого качества при большой производительности процесса и низкой стоимости затрат на его организацию.

* При высоких температурах может проявиться обратимость реакции горения (например, диссоциация продукта), что приведет к термодинамической неполноте превращения. Однако при остыании термодинамическое равновесие в продуктах горения обычно смещается в сторону образования целевого продукта, и регулируя (уменьшая, если нужно) скорость охлаждения, можно ликвидировать неполноту реакции, связанную с термодинамическими факторами. Кроме того, можно влиять на равновесие изменением давления и температуры горения.

** Когда целевым является промежуточный продукт, ситуация более сложная.

ТАБЛИЦА

Основные показатели технологических процессов горения

| Название процесса | Вид основного сырья | Название продукта | Агрегатное состояние продукта при норм. условиях | Основные области применения | Режим горения | Температура горения, °C | Агрегатное состояние реагентов в зоне горения | Химическая природа реакции горения |
|-----------------------|-------------------------------|--|--|-------------------------------------|---------------------|-------------------------|---|------------------------------------|
| Горение углеводородов | природный газ | непредельные углеводороды, технологический газ, сажа | газ., тв. | органический синтез | послойный, объемный | 1300—1700 | газ. | окисление, пиролиз |
| Газопламенный синтез | сера, фосфор | окислы | газ | кислотное производство | послойный, объемный | 1000—2500 | газ. | синтез из элементов |
| Окислительный обжиг | сульфидное сырье | окислы | газ., тв. | кислотное производство, металлургия | объемный | 600—900 | газ., тв. | окисление |
| Доменный процесс | железная руда | чугун | тв. | металлургия | объемный | 1600—1900 | тв., жидк. | окисление—восстановление |
| Металлурмия | окислы, алюминий | ферросплавы и лигатуры | тв. | металлургия | послойный | 2000—3000 | жидк. | окисление—восстановление |
| СВС | порошки металлов и неметаллов | тугоплавкие соединения | тв. | неорганические материалы | послойный | 2500—4000 | газ., жидк., тв. | синтез из элементов |

Рассмотрим особенности горения в сравнительном аспекте. По физическим показателям (температура* и скорость процесса) горение занимает промежуточное положение между печными и плазменными процессами, а по некоторым технологическим показателям значительно пре-восходит их. Здесь в первую очередь нужно отметить расходы электроэнергии и оборудование. Для осуществления горения необходимо затратить ничтожно малое количество энергии на инициирование процесса — сам же процесс протекает полностью за счет собственных энергетических возможностей системы. Для печных и особенно плазменных процессов затраты электроэнергии для создания высоких температур огромны. Для проведения процесса горения используются простые устройства: реакторы горения, камеры сгорания, горелки. Они надежны в эксплуатации и обладают практически неограниченным ресурсом работы. Высокотемпературные печи и особенно плазмотроны менее надежны, длительность их эксплуатации невелика, так как из-за высокой энергонапряженности процесса часто выходят из строя нагревательные элементы. Развитие плазмохимии сейчас, например, во многом тормозится отсутствием совершенных плазмотронов.

Широкие возможности дает горение при проведении технологических процессов в больших агрегатах. Обычно принципиальных трудностей, связанных с масштабным переходом от лабораторных установок к промышленным агрегатам для процессов горения не существует — очень часто в больших объемах процесс горения протекает легче и полнее, чем в малых.

Большое значение имеет возможность проведения процессов горения при высоких и сверхвысоких давлениях. Во многих случаях нет необходимости в создании принципиально новых конструкций и можно использовать аппаратуру современной техники высоких давлений. Сочетание высоких давлений с высокими температурами в печных процессах связано с большими трудностями, а плазмотронов повышенного давления и вовсе не существует.

Среди технологов бытует ошибочное мнение, что технологические процессы, основанные на горении, трудноуправляемы. Понимание факторов, определяющих скорость и полноту химических реакций горения, позволяет создать эффективные методы управления горением. Регулирование температуры процесса введением дополнительного источника энергии или разбавлением исходных веществ конечными, изменение давления и концентраций в зоне реакции, создание определенного дисперсного состава в случае участия в реакции конденсированных фаз и другие приемы позволяют сознательно осуществлять те или иные режимы горения.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что горение является одним из наиболее совершенных химико-технологических процессов. Поэтому там, где возможно, получение продуктов желательно проводить в режиме горения.

2. Условия осуществления химико-технологических процессов в режиме горения

Рассмотрим теперь возможность осуществления технологических процессов в режиме горения. Здесь следует поставить два вопроса:

1) когда вообще можно осуществить процесс горения?

* Обычно температура горения для разных систем находится в пределах 1000—4000°, температура печных процессов не превышает 2500°, а среднемассовая температура струи в плазмохимических процессах достигает 10 000°.

2) когда процесс горения можно использовать для технологических целей?

Ответ на первый вопрос дает теория горения¹². Точное количественное решение этого вопроса зависит от многих факторов: от кинетической природы реакции горения (простые или стадийные реакции, слабое или сильное кинетическое торможение реакции продуктами), от агрегатного состояния реагентов, от режима горения (объемный или послойный, стационарный или автоколебательный) и др. Однако в принципиальном отношении решение проблемы общее для всех случаев. Поэтому для простоты рассмотрим этот вопрос на примере распространения волны горения при протекании реакции первого порядка в газовой фазе.

Согласно теории, существуют необходимые и достаточные условия для распространения волны горения. Необходимые условия имеют вид:

$$\beta = \frac{R(CT_0 + Q)}{CE} \ll 1;$$

$$\gamma = \frac{R(CT_0 + Q)^2}{CEQ} \ll 1,$$

где Q — тепловой эффект реакции, E — энергия активации, C — теплоемкость при постоянном давлении* (молярная или удельная в зависимости от того, в каких единицах выражен тепловой эффект), T_0 — начальная температура исходных реагентов, R — газовая постоянная. Как видим, в эти условия входят параметры реакции горения Q , E и C , а также величина T_0 , характеризующая начальное состояние системы.

Достаточное условие определяется из соотношения между тепловыделением в волне горения и теплопотерями в окружающую среду. Для того, чтобы волна горения распространялась, достаточно, чтобы теплопотери были меньше некоторого критического значения: $\eta < \eta_{\text{кр}}$. Величина η может быть определена из выражения

$$\eta = \frac{T_{\text{ад}} - T_r}{T_{\text{ад}} - T_0},$$

где T_r — температура горения при наличии теплопотерь. Для рассматриваемого примера

$$T_{\text{ад}} - \frac{RT_{\text{ад}}}{E} \leq T_r \leq T_{\text{ад}}.$$

и, следовательно,

$$\eta_{\text{кр}} = \gamma.$$

Для наглядности представим необходимые и достаточные условия графически. На рис. 5 изображена зависимость β , γ и η от Q при $T_0 = \text{const}$, $E = \text{const}$ и $\beta_0 = RT_0/E \ll 1$ **. В качестве переменной на этом

* В теории горения оперируют со средним значением теплоемкости, определяемой из выражения

$$C = \frac{1}{T_{\text{ад}} - T_0} \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} C_p(T) dT,$$

где $T_{\text{ад}}$ — адиабатическая (термодинамически рассчитываемая) температура горения.

** Строго говоря, такую зависимость при $E = \text{const}$ можно получить лишь путем разбавления исходных реагентов инертными продуктами; однако качественно она отражает более общую закономерность. При очень больших значениях Q возникают особенности, не рассмотренные в теории.

графике выбран тепловой эффект, так как он является важнейшей характеристикой реакции горения. В большинстве случаев, когда состав продуктов горения известен или его нетрудно предположить, величина Q может быть определена на основе термохимических соображений. На рис. 5 можно выделить три характерных интервала.

1. Интервал I (малые значения Q).

Волна горения не может распространяться, так как не соблюдаются необходимые условия из-за больших значений γ . Скорости реакции при

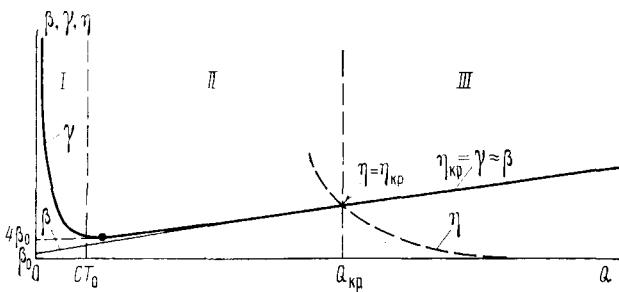


Рис. 5. Необходимые и достаточные условия распространения волны горения

T_{ad} и T_0 соизмеримы, и характерная для горения картина распространения зоны реакции по веществу невозможна.

2. Интервал II (средние значения Q).

Необходимые условия соблюдаются, но не выполнено достаточное условие. Волна горения не может распространяться, так как велики теплопотери из зоны реакции. Процесс горения, будучи специально инициирован, не сможет развиться и затухнет.

3. Интервал III (большие значения Q).

Здесь соблюдаены и необходимые, и достаточные условия. Процесс имеет все характерные черты, свойственные горению. Обычно здесь $Q \gg CT_0$ и $\beta \approx \gamma$.

Аналогичная картина имеет место и в других, более сложных случаях. Четкой границы между интервалами I и II не существует. Значение Q_{kp} , разделяющее интервалы II и III, вполне конкретно и определяется в теории пределов горения¹² из критического условия распространения волны горения. Величина Q_{kp} зависит как от кинетических факторов, характеризующих скорость выделения тепла в волне горения, так и от геометрических и теплофизических факторов, характеризующих условия проведения процесса горения. К последним относятся геометрический масштаб горящей системы (диаметр образца, трубы или струи) и эффективный коэффициент теплоотдачи от зоны реакции в окружающую среду. Даже в одних и тех же условиях Q_{kp} может сильно изменяться при переходе от одной системы к другой. Имея информацию лишь о значении Q , нельзя определить заранее, будет гореть данная система или нет. Поэтому различные классификации способности экзотермических систем к горению, проведенные по величинам Q и оторванные от кинетических характеристик системы и теплофизической обстановки, несостоятельны.

В то же время следует отметить, что определение критических условий горения в каждом конкретном случае, несмотря на принципиальные теоретические возможности, нереально как из-за недостаточной развитости методов расчета, так и из-за отсутствия необходимых для расчета данных.

В такой ситуации наиболее разумный путь предварительного анализа — это термодинамический расчет адиабатической температуры горения. Несмотря на то, что значение $T_{ад}$ не дает однозначного ответа на поставленный вопрос, оно всегда полезно, так как при наличии некоторого опыта работы с данным классом систем может правильно ориентировать при определении возможности горения в той или иной конкретной системе. Так, например, опыт экспериментальных исследований самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких соединений четырех классов — карбидов, боридов, нитридов и силицидов — показывает, что при $T_{ад} < 1500$ К горение не осуществляется, при $T_{ад} > 2500$ К системы всегда горят; при $1500 \text{ К} < T_{ад} < 2500$ К нужны дополнительные исследования.

Ответ на второй вопрос — когда процесс горения может быть использован для технологических целей — связан с теми или иными технологическими требованиями. Основными показателями здесь являются следующие: выход целевого продукта и возможность его выделения; качество целевого продукта (для конденсированных веществ); экономические затраты на исходное сырье. Нет необходимости подробно обсуждать эти показатели, поэтому рассмотрим лишь некоторые примеры.

Как уже отмечалось, при металлотермической выплавке ферросплавов и лигатур должно происходить разделение металлической и шлаковой фаз. Если такого разделения нет, то процесс горения не может быть использован для решения данной задачи из-за трудностей выделения целевого продукта. Очевидно, разделение фаз возможно, когда температура горения выше температур плавления всех продуктов горения. Однако для того, чтобы оно прошло полностью, нужно работать в условиях, обеспечивающих большие времена тепловой релаксации, так чтобы система не успела остывь раньше, чем произойдет полное разделение фаз. В теории металлотермии⁴¹ выработаны критерии, позволяющие определить возможность проведения металлотермической выплавки в каждом конкретном случае, и предложены приемы управления этими процессами (введение подогревающих или шлакообразующих добавок, комбинирование методов горения с печными и др.).

При проведении процессов СВС очень важно добиться полноты превращения для того, чтобы целевой продукт не был загрязнен непрореагировавшими исходными реагентами, так как выделение целевого продукта (т. е. очистка) практически невозможна. По этой же причине нужно стремиться и к получению однофазных продуктов.

Синтез ацетилена и этилена при неполном горении углеводорода возможен лишь в условиях образования в достаточных количествах промежуточных продуктов пиролиза углеводородов и при наличии эффективной закалки.

Следует однако заметить, что условия технологичности горения зависят от того, как организован процесс, и очень часто при правильной организации могут быть выполнены. Поэтому более важным является удовлетворение условий, при которых вообще осуществляется процесс горения (в системах, использование которых экономически оправдано).

IV. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ

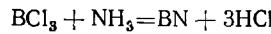
Анализ возможностей процессов горения и реального состояния проблемы использования их для химического синтеза приводит к выводу о том, что в настоящее время осуществлена лишь небольшая часть полез-

ных процессов. Поэтому химико-технологическая ориентация в развитии исследований по горению имеет большие перспективы.

Говоря о перспективных задачах исследования, следует отметить в первую очередь проблему использования процессов горения в химии и технологии неорганических материалов. Это новое и совсем малоисследованное направление. Здесь открываются большие и в настоящее время труднообозримые в полном объеме перспективы. Разнообразие факторов, характеризующих состав, структуру и строение порошков неорганических соединений и материалов на их основе, выдвигает проблему создания научных основ управления синтезом для проведения направленных процессов получения строго определенных продуктов. Применение методов горения для этих целей представляет собой трудную и увлекательную научную задачу, решение которой в значительной мере связано с необходимостью развития теории горения.

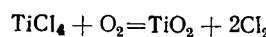
Среди перспективных задач отметим в первую очередь расширение ассортимента неорганических соединений, образующихся при взаимодействии химических элементов в режиме горения (она представляется наиболее легкой). Здесь можно иметь в виду синтез полупроводниковых соединений (сульфидов, селенидов, теллуридов, фосфидов и др.), тугоплавких соединений на основе редкоземельных элементов, сложных однофазных тугоплавких соединений (главным образом, многокомпонентных твердых растворов), новых модификаций бинарных соединений в условиях горения при высоких и сверхвысоких давлениях и др.

Представляет интерес осуществление процессов СВС с использованием соединений металлов (например, хлоридов или окислов). Во-первых, использование более дешевого сырья нежели порошки металлов, снижает стоимость тугоплавких соединений; во-вторых, применение летучих компонентов (хлоридов) позволит осуществить процесс горения в газовой фазе и, как в случае объемного газофазного осаждения, получать целевые продукты в виде порошков с высокой удельной поверхностью, что важно для некоторых применений. Попытка перевести газофазное осаждение в режим горения (по аналогии с переводом в режим горения некоторых печных процессов в методе СВС) представляется заманчивой. Однако нужно учесть, что системы с хлоридами и окислами в большинстве случаев недостаточно экзотермичны, и поэтому основная задача заключается в составлении (выборе) высокоэкзотермических комбинаций. Здесь очень продуктивным может оказаться термодинамический подход. В работе⁵⁸ проведен термодинамический анализ горения некоторых систем с участием хлоридов. Согласно⁴⁰, например, реакция



слабоэкзотермична и приводит к адиабатическому повышению температуры всего на 500—600°. Однако адиабатическую температуру можно существенно повысить и сделать возможной реализацию режима горения, введя в исходную смесь H₂ и Cl₂. При этом выход BN (по B) уменьшается не сильно. Аналогичные приемы можно применить и в других случаях.

Одной из важных практических задач является получение пигментной двуокиси титана из тетрахлорида:



Сейчас эта реакция осуществляется в струе кислородной плазмы, что является одним из крупнейших достижений плазмохимии⁵⁹. В связи с этим особенно интересно проанализировать возможности процесса горе-

ния для решения данной задачи. Согласно⁶⁰, температура адиабатического взаимодействия тетрахлорида титана с кислородом составляет ~1200 К, что, возможно, недостаточно для осуществления горения. Однако введение в исходную смесь водорода (совместное получение TiO_2 и HCl) создает неплохие термодинамические предпосылки для реализации горения (рис. 6). Основная трудность в экспериментальных исследованиях, по-видимому, будет связана с регулированием дисперсного и фазового состава TiO_2 с целью удовлетворения технологическим требованиям.

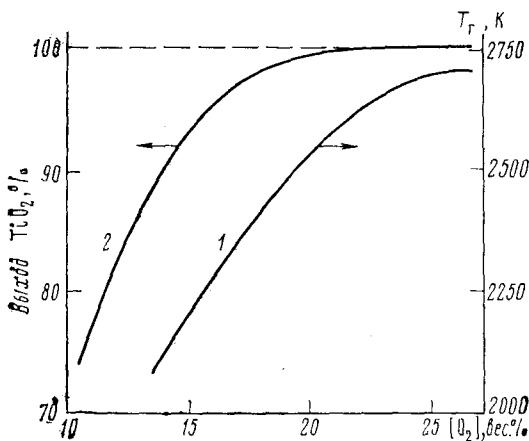


Рис. 6

Рис. 6. Температура горения (1) и выход TiO_2 (2) в системе $TiCl_4 + O_2 + H_2$ при $H : Cl \approx 2$ и $p = 1$ атм (термодинамический расчет)

Рис. 7. Зависимость температуры горения системы $TiCl_4 + Mg$ (а) и выхода титана (б) от давления; 1 — 20% Mg (стехиометрия), 2 — 22% Mg, 3 — 24% Mg

Интересна высказанная Зельдовичем идея об использовании дициана и продуктов его распада в качестве восстановителя. Как известно, смеси дициана с кислородом развивают при горении очень высокую температуру, и поэтому избыточное количество дициана можно эффективно использовать для газофазного восстановления (и, вероятно, для азотирования).

Важной практической задачей является изготовление прочных изделий из тугоплавких соединений или композиционных материалов в режиме горения. Успешное ее решение приведет к внедрению методов горения в порошковую металлургию, что несомненно прогрессивно. Сейчас методами горения получают тугоплавкие соединения в виде порошков, которые затем для изготовления изделий спекают обычными приемами порошковой металлургии. Однако спекание продукта часто имеет место и при горении. Полезно изучить полноту спекания в зависимости от условий горения и научиться управлять процессом. Тогда изделия можно будет получать непосредственно из исходных компонентов в режиме горения технологически в одну стадию. Особое место в проблеме занимают композиционные материалы. Попытки получения твердых сплавов в режиме горения изложены в статье⁶¹.

Представляет интерес и ряд других направлений использования процессов горения в химии и технологии неорганических материалов: при-

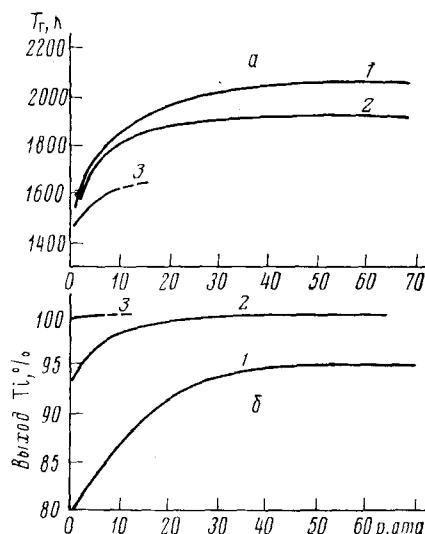
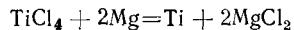


Рис. 7

менение поверхностного горения для нанесения покрытий различного назначения, выращивание монокристаллов при остывании жидких или при конденсации газообразных продуктов горения и др.

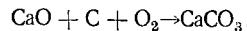
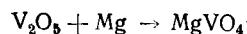
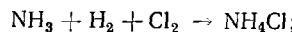
Есть также ряд важных малоразработанных направлений, связанных с горением, в металлургии и химической технологии. Большие возможности имеются при производстве порошков цветных металлов, например, титана. Как известно, один из наиболее освоенных способов получения титана основан на следующей металлотермической реакции⁶²:



В промышленности она осуществляется при взаимодействии расплава магния со струей тетрахлорида титана по способу типа печного (получение так называемой титановой губки). Однако эта реакция достаточно экзотермична, чтобы представить интерес с точки зрения горения. Проведенные специально термодинамические расчеты⁵⁸, результаты которых изображены на рис. 7, а также некоторые предварительные эксперименты показали, что восстановление титана магнием из тетрахлорида можно провести в режиме горения, и этот процесс должен иметь промышленное значение. По-видимому, основная задача сводится к исследованию качества полученного таким образом титана. Нетрудно показать, что аналогичным способом можно производить и ряд других металлов. Интересной задачей в данном направлении является получение порошков металлов различной дисперсности, а также порошкообразных сплавов.

Большие возможности имеются при применении методов горения к решению проблемы окисления сульфидов. Как уже отмечалось, существующие методы обжига сульфидных руд в кипящем слое недостаточно эффективны, так как в них далеко не полностью используются энергетические ресурсы самой системы, (рабочие температуры в технологическом процессе намного меньше реально достижимых температур горения). Представляется полезным исследовать возможности процесса горения в потоке, состоящем из высокодисперсного сульфида и кислорода (или сильно обогащенного кислородом воздуха). В таком процессе будут развиваться очень высокие температуры, что приведет к качественно иному механизму окисления. В соответствии с³⁹, его можно представить следующим образом. Процесс протекает двухстадийно. На первой стадии происходит выгорание серы с образованием ее окислов. Горение происходит парофазно. Тепловой поток от фронта горения нагревает частицу до высокой температуры и вызывает термическую диссоциацию сульфида. Таким образом, в первой стадии горят пары серы, а металл в реакции не участвует. Процесс по механизму напоминает горение углеводородной капли, описанное Варшавским⁶³. Во второй стадии происходит сгорание остатка, состоящего из металла (или низшего сульфида); при этом в зависимости от соотношения между температурой горения и температурой кипения металла могут реализоваться режимы как парофазного, так и гетерогенного горения (см. теорию горения частиц металлов⁶⁴). Такой механизм должен привести к полноте процессов окисления.

Перспективно привлечение методов горения для получения химических реактивов. Методом СВС, например, можно получать химически чистые препараты многих неорганических соединений. Недавно Боровинской с сотр.⁶⁵ были осуществлены процессы горения, приводящие к образованию солей некоторых неорганических кислот по схемам:



В работе⁶⁶ описано получение простых и сложных газов при горении пиротехнических составов, что может иметь практическое значение в специфических условиях.

Таков далеко не полный перечень перспективных направлений химико-технологического характера в исследовании процессов горения.

V. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

Рассмотрим теперь связь между химико-технологическими проблемами и теорией горения. Во введении уже отмечалось, что химико-технологическое направление внесло крайне малый вклад в общую теорию горения, развитие которой было стимулировано в основном энергетическими проблемами. Действительно, разработка таких процессов, как доменная выплавка чугуна, обжиг сульфитных руд, получение ацетилена практически не поставила перед наукой о горении ни одной крупной проблемы общетеоретического значения.

Как исключение, следует отметить работы Теснера с сотр.²⁴ по сажеобразованию в пламенах, поставленные в связи с задачей получения сажи. Значение этих работ выходит за рамки данной конкретной задачи, так как горение газов, сопровождающееся образованием конденсированных продуктов, весьма распространено и встречается в процессах различного прикладного назначения. Понимание механизма образования конденсированной фазы при горении газов позволяет не только управлять дисперсным составом конденсированных продуктов горения (что имеет непосредственное практическое значение), но и поставить задачу развития теории горения газов с учетом влияния кинетики и термодинамики конденсационных процессов на скорость горения (создание теории так называемого «конденсационного» горения).

Однако, ошибочно полагать, что известные химико-технологические процессы горения не содержат в себе интересных теоретических проблем. Эти проблемы есть, и их не мало. Рассмотрим некоторые из них.

При погружном получении ацетилена и этилена осуществляется горение газового пузыря. Такой тип горения гетерогенных систем (в отличие от горения горючих капель, взвешенных в газообразном окислителе) практически не исследован. Ограниченный объем окислителя, высокоинтенсивный теплоотвод из зоны горения в жидкую фазу, непрерывно возрастающий объем горящего очага, стадийность химической реакции и другие особенности процесса могут предопределить ряд интересных эффектов, имеющих теоретическое значение.

Не менее важно обобщить теорию стадийного горения газов, развитую в работе⁶⁷, на случай одновременного протекания экзотермической реакции окисления и эндотермической реакции пиролиза применительно к процессам неполного горения углеводородов. Такая теория призвана вскрыть факторы, определяющие в первую очередь структуру зоны горения, с тем чтобы указать пути создания больших концентраций промежуточных продуктов и получения последних с большим выходом с помощью оптимального применения средств закалки (для промежуточного целевого продукта); и обеспечения полноты сгорания (в случае конечного целевого продукта).

В литературе делались попытки дать подробное математическое описание процесса с учетом всех возможных реакций. Однако более целесообразно формализовать описание (по типу⁶⁷), и ограничиться учетом лишь самых главных стадий.

Проблема стадийного горения, как было видно из вышеизложенного, возникает и при рассмотрении горения сульфидов. Однако здесь она

распространяется на процессы диффузионного горения гетерогенных систем. Стадийное горение частиц и их совокупностей — практически не разработанный раздел теории горения.

С металлотермической выплавкой ферросплавов и лигатур также связаны интересные теоретические задачи в области горения. Одна из них заключается в создании теории жидкокомпозиционных режимов безгазового горения с учетом диффузионных процессов. Интерес к ней обусловлен тем, что в промышленных условиях используют крупные гранулы реагентов и при горении в жидкой фазе предельные кинетические режимы, рассмотренные в теории, не реализуются. Диффузионно-кинетическая теория жидкокомпозиционных процессов безгазового горения призвана указать пути уменьшения неполноты металлотермических реакций, возникающей вследствие диффузионных затруднений. Другая проблема (на нее обратил внимание Дубровин⁴⁶) связана с возникновением взрыва при горении высокоэкзотермических составов (типа $\text{MoO}_3 + \text{Al}$) в больших объемах вследствие газообразования за счет частичного испарения реагентов.

Что касается процессов СВС, то их развитие с самого начала было тесно связано с теорией горения. Своебразие форм превращения реагентов позволило начать разработку новых направлений в теории горения, а большой ассортимент новых объектов привел к обнаружению ряда не известных ранее явлений. Был исследован механизм безгазового^{20, 55, 68–71} и фильтрационного^{72–74} горения, обнаружены явления спинового^{75, 76} и автоколебательного^{20, 68, 75–77} горения, изучены режимы поверхностного и послойного горения^{72–74}, распространения фронта горения и догорания^{55, 70–72}, разработаны методы расчета скорости распространения волны горения с широкими зонами химической реакции^{71, 78}.

Проведенный в этом разделе статьи анализ, несмотря на его неполноту, свидетельствует о том, что не только энергетика, но и технология выдвигает много интересных задач в области теории горения.

* * *

В современной химии, имеющей тенденцию к интенсификации процессов и осуществлению новых реакций путем создания так называемых «экстремальных» условий, процесс горения может занять достойное положение. Цель данной работы заключалась в том, чтобы обратить на это внимание. На базе горения уже сейчас создаются высокointенсивные химико-технологические процессы, и имеются ясные перспективы дальнейшего развития этого направления. Можно ожидать и нового импульса в развитии теории горения, связанного с химико-технологическими проблемами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук, 28, 251 (1940); 24, 433 (1940).
2. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944.
3. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
4. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, ч. физ., 60, 247 (1928).
5. Д. А. Франк-Каменецкий, Ж. физ. химии, 13, 738 (1939).
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Там же, 20, 139 (1946).
7. О. М. Тодес, Там же, 4, 71 (1933).
8. О. М. Тодес, Там же, 13, 868, (1939).
9. П. В. Мелентьев, О. М. Тодес, Там же, 13, 1594 (1939).
10. О. М. Тодес, П. В. Мелентьев, Там же, 14, 1026 (1940).
11. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Там же, 12, 100 (1938).

12. Я. Б. Зельдович, Ж. эксп. и теор. физики, 2, 1 (1941).
13. Я. Б. Зельдович, Ж. теор. физики, 19, 1199 (1949).
14. Я. Б. Зельдович, Там же, 11, 493 (1941).
15. Я. Б. Зельдович, Ю. А. Зысин, Там же, 11, 501 (1941).
16. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, Успехи химии, 35, 656 (1966).
17. А. Г. Merzhanov, Combustion and Flame, 13, 143 (1969); Теория стационарного гомогенного горения конденсированных веществ, препринт, Черноголовка, 1968.
18. А. Г. Merzhanov, A. E. Averson, Combustion and Flame, 16, 89 (1971); Современное состояние тепловой теории зажигания, препринт, Черноголовка, 1970.
19. А. Г. Мержанов, Физика горения и взрыва, 9, 4 (1973).
20. А. Г. Мержанов, Archiwum Procesow Spalania, 5, no. 1, 17 (1974); Теория безгазового горения, препринт, Отделение ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1973.
21. А. Г. Лейбуш, В. П. Семенов, Я. С. Казарновский, Н. В. Кархов, Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов, «Химия», М., 1971.
22. С. А. Миллер, Ацетилен, его свойства, получение и применение, т. 1, «Химия», М., 1969.
23. В. Н. Антонов, А. С. Лапидус, Производство ацетиlena, «Химия», М., 1970.
24. П. А. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, «Химия», М., 1972.
25. В. Б. Кельцев, П. А. Теснер, Сажа, свойства, производство, применение, Гостоптехиздат, 1952.
26. В. П. Зуев, В. В. Михайлов, Производство сажи, «Химия», М., 1970.
27. P. A. Tesner, VIII Symposium (International) on Combustion The Williams and Wilkins Company Baltimore, 1962, p. 627.
28. В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева, Т. В. Текунова, А. В. Гулков, Физика горения и взрыва, 8, 532 (1972).
29. Пат. Англии 802226 (1958); С. А. 53, 5655Н (1959).
30. Е. И. Кордыш, А. Ф. Кузнецова, В. И. Часовских, Химическая промышленность 1973, № 5, 330.
31. S. Fujise, N. Nagai, M. Mitsunaga. Пат. США 3063803 (1962); С. А. 58, 5287Н (1963).
32. С. С. Бобков, С. К. Смирнов, Синильная кислота, «Химия», М., 1970.
33. H. Bockhorn, N. Galdo, H.-A. Herbertz, F. Fetting, Combustion Science and Technology, 2, 329 (1971).
34. Б. Д. Кацнельсон, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., стр. 69, 1975.
35. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, «Химия», М.—Л., 1967.
36. А. Н. Терновская, Я. Г. Коренберг, Обжиг серного колчедана в кипящем слое, «Химия», М., 1971.
37. А. Е. Горштейн, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., стр. 86, 1975.
38. Н. А. Семененко, Л. Н. Сизельковский, А. П. Шурыгин, Химическая промышленность (1956), № 3, 129.
39. А. Б. Резняков, Б. П. Устименко, В. В. Вышенский, М. Р. Курмангалиев, Технологические основы циклонных топочных и технологических процессов, «Наука», Алматы, 1974.
40. Н. Н. Мурач, У. Д. Верягин, Внепечная металлургия, Металлургиздат, М., 1956.
41. Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко, Восстановление окислов металлов алюминием, Изд-во «Металлургия», М., 1967.
42. Г. В. Самсонов, В. П. Перминов, Магнитермия, Изд-во «Металлургия», М., 1971.
43. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова, Ж. физ. химии, 24, 1302 (1950).
44. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, Физика горения и взрыва, 1, 24 (1965).
45. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил, Там же, 5, 277 (1969).
46. А. С. Дубровин, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., стр. 29, 1975.
47. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Авт. свид. СССР № 255221 (1967); Бюлл. изобр. 1971, № 10.
48. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро, Пат. Франции 7014363, (1972).
49. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Пат. США 3726643 (1973).
50. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН СССР, 204, 366 (1972).
51. А. Б. Авакян, А. Р. Баграмян, И. П. Боровинская, С. Л. Григорян, А. Г. Мержанов, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 98.
52. И. П. Боровинская, Тезисы докладов на конф. Процессы горения в химической технологии и металлургии, Арзакан (1973), Черноголовка, 1973, стр. 6.
53. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (карбиды, бориды, нитриды, силициды, халькогениды), Информационный проспект, Отделение ИХФ АН СССР, Черноголовка (1974).

54. В. К. Прокудина, В. И. Ратников, В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 136.
55. В. М. Шкаро, И. П. Боровинская, Там же, стр. 253.
56. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов, В. Л. Селезнев, Физика горения и взрыва, 10, 445 (1974).
57. И. П. Боровинская, Н. П. Новиков, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 131.
58. С. С. Мамян, Ю. М. Петров, Л. Н. Стесик, Там же, стр. 188.
59. Н. Н. Рыкалин, Вестник АН СССР, 1973, № 7, 3.
60. С. С. Мамян, Термодинамическое исследование условий образования некоторых тугоплавких соединений при горении, Дипломная работа, Отделение ИХФ АН СССР, Черноголовка (1974).
61. В. М. Маслов, Г. А. Вишнякова, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 141.
62. В. А. Гармага, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник, Я. М. Липкес, Г. В. Серяков, А. П. Сучков, П. П. Хомяков, Металлургия титана, Изд-во «Металлургия», М., 1968.
63. Г. А. Варшавский, Тр. БНТ НКАП, № 6, М., 1945.
64. Т. Брюстовский, И. Глассмен, В сб. Гетерогенное горение, «Мир», М., 1967.
65. И. П. Боровинская, В. М. Мартыненко, В. К. Прокудина, В. М. Сокур, Получение солей некоторых неорганических кислот методом горения. Отчет Отделения ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1973.
66. А. А. Шидловский, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 82.
67. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев, Физика горения и взрыва, 4, 591 (1968).
68. Б. И. Хайкин, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 227.
69. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Н. П. Новиков, А. К. Филоненко, Физика горения и взрыва, 10, 4 (1974).
70. А. П. Алдшин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, ДАН СССР, 204, 1139 (1972).
71. А. П. Алдшин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский, Физика горения и взрыва, 8, 202 (1972).
72. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин, ДАН СССР, 206, 905 (1972).
73. А. П. Алдшин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, Там же, 215, 612 (1974).
74. А. П. Алдшин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 245.
75. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская, ДАН СССР, 208, 905 (1973).
76. А. К. Филоненко, В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии, «Наука», М., 1975, стр. 258.
77. А. П. Алдшин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский, Физика горения и взрыва, 9, 613 (1973).
78. А. П. Алдшин, Ж. прикл. механики и техн. физики, 1974, № 3, 96.

Институт химической физики АН СССР