

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — ИНГИБИТОРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА

*А. П. Глазкова, В. П. Карпов*

*(Москва)*

Согласно имеющимся в литературе данным, воспламенение метановоздушных смесей происходит по цепному механизму [1], а разветвление цепи идет за счет образования промежуточного молекулярного продукта — метилгидроперекиси, распадающейся на метильный и гидроксильный радикалы [2, 3]. Установлено, что наиболее эффективными ингибиторами воспламенения являются галоиды щелочных металлов [4], реакция ингибируется также галоидоуглеводородами [5] и другими солями щелочных металлов [6]. Вероятно, поэтому изучение размера частиц и удельной поверхности ингибитора [7—11], химической природы добавок [12] и т. п. проводилось, как правило, на примере различных солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Для ингибирования воспламенения метановоздушных смесей необходимо блокировать активные промежуточные продукты или путем быстрого превращения их в конечные (что и происходит, по-видимому, на поверхности солей щелочных металлов) или связывать их в менее активные продукты, не способные продолжать цепь окисления. Это относится также и к ингибированию других процессов окисления и имеет место, по-видимому, в процессе предотвращения детонации в двигателях внутреннего сгорания и т. п.

По аналогии с влиянием ингибиторов при горении ВВ было сделано предположение, что функцию связывания активных промежуточных продуктов могут выполнять ингибиторы горения ВВ [13] и смесей на их основе [14], что и было исследовано в данной работе. Кроме того, в качестве добавок были изучены органические соли щелочных металлов ароматического ряда, которые предположительно могут выполнять при ингибировании метановоздушных смесей обе указанные выше функции.

### Методика и результаты эксперимента

Создание равномерной концентрации твердых частиц в определенном объеме газа является довольно сложной задачей, особенно при относительно больших размерах частиц. Известны работы [15], в которых в условиях бунзеновской горелки при ламинарном течении газа вводились добавки, но размер частиц не превышал 10—12 м. Импульсное введение определенной навески пыли [11], как представляется, дает поле переменной концентрации. Метод «перевернутого» конуса [12] обладает определенными преимуществами с точки зрения введения твердых частиц, но при малых значениях нормальных скоростей критическая концентрация пыли в этом случае зависит от теплотеря и, следовательно, от скорости потока.

В описываемых опытах получение равномерной концентрации частиц в объеме осуществлялось путем внесения определенной навески в поток газа при скорости его больше «второй критической» [16], определяемой условиями уноса частиц с поверхности потоком. Схема установки изображена на рис. 1. Секция поджига, сечение которой равно сечению трубопроводов, снабжена двумя оптическими стеклами, что давало возможность вести кино съемку процесса по шлирен-методу, а также визуально наблюдать за результатом поджига. Смесь поджигалась

искрой, возникающей между электродами 4. Навеска добавки вводилась через отверстие 5 после вакуумирования установки и заполнения ее через кран 6 метановоздушной смесью<sup>1</sup> до атмосферного давления.

Кинокадры распространения пламени метановоздушной смеси и с добавкой хлорида натрия представлены на рис. 2. До момента, когда пламя достигнет стенок камеры, можно оценить видимую скорость распространения турбулентного пламени  $u_{\text{вид}} = dr/dt$ , где  $r$  — характерный

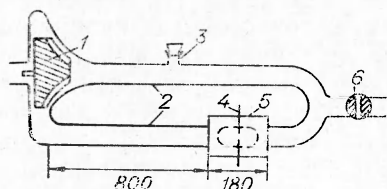


Рис. 1. Схема установки.

1 — центробежный компрессор; 2 — трубопроводы с внутренним диаметром 25 мм; 3 — отверстие; 4 — электроды; 5 — секция поджига; 6 — кран.

(приведенный) размер пламени [17]; турбулентную скорость горения  $u_m = u_{\text{вид}}/\varepsilon$  и скорость потока  $\bar{u} = dx/dt$ , где  $x$  — расстояние «сноса» очага (последнее особенно просто определяется вблизи предела (рис. 2, в)).

При средней скорости потока около 10 м/сек видимая скорость распространения турбулентного пламени стехиометрической метановоздушной смеси равна примерно 5 м/сек и снижается до 0,85—1,0 м/сек для смеси с добавкой на пределе

распространения. При средней степени расширения  $\varepsilon \sim 5$  для таких условий турбулентная скорость горения будет равна примерно 1 м/сек для чистой смеси и 0,18—0,20 м/сек на пределе. Скорость сноса очага, определяемая по кинокадрам, хорошо совпадает со скоростью потока, определенной с помощью трубки Пито.

Обработка методики была проведена с известным ингибитором воспламенения — хлоридом натрия, который был принят за эталон. Предел воспламенения определялся по минимальной навеске. Добавление этой навески дает очаг воспламенения (рис. 2, б) в одном из двух последовательных хорошо воспроизводимых опытов, затем, когда навеска увеличивалась на 0,25 г, очага не возникало. Для подтверждения того, что возникший очаг не привел к сгоранию смеси, последняя сжигалась после проведения опыта при выключенном компрессоре.

Предельная навеска оказалась равной 1,00 г для NaCl со средним размером частиц 22 м; она не изменилась для соли<sup>2</sup>, имеющей размер частиц 63—71 м и 10 м<sup>3</sup>.

Изучение влияния размера частиц для хлорида натрия было проведено также при различных скоростях потока метановоздушной смеси. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что влияние размера частиц проявляется лишь при скоростях потока больше 11 м/сек. Минимальная навеска при этом тем меньше, чем меньше размер частиц и чем больше скорость потока. Дальнейшие опыты проводились поэтому при скорости потока 11 м/сек. Размер частиц исследуемых добавок был выбран близким к изучавшимся ранее [4, 12], добавки просеивались через сито 01 (<100 м), после чего их средний размер измерялся по методу газопроницаемости на приборе ПСХ-4. Кроме того, в отдельной серии опытов были изучены добавки с размером частиц

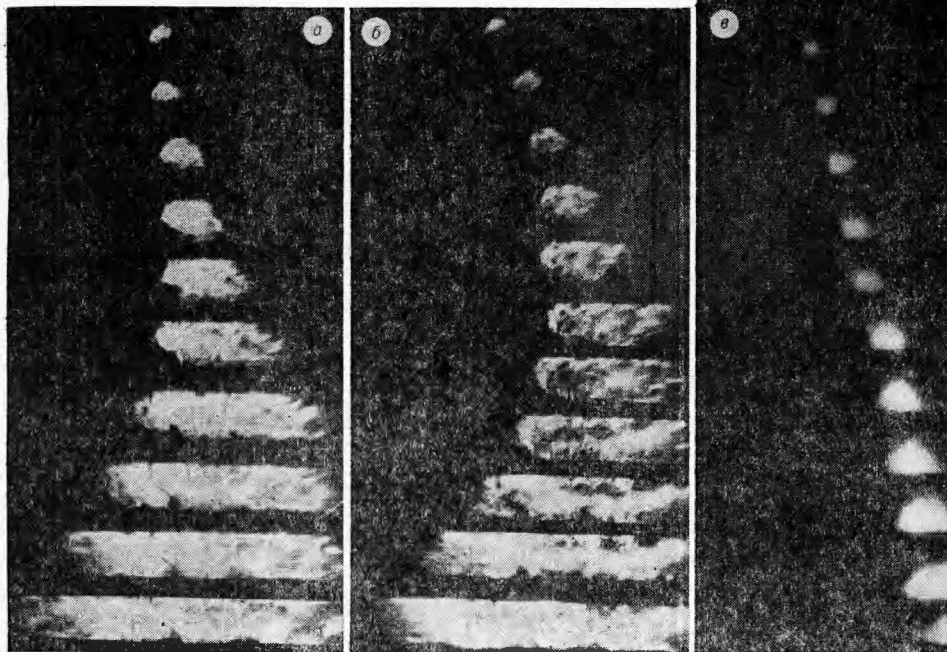
<sup>1</sup> Применялся городской газ, содержащий 98% метана.

<sup>2</sup> Для проверки системы опыты с NaCl систематически повторялись и за время работы их было проведено более трех десятков.

<sup>3</sup> По-видимому, при таком изменении размера частиц предельная навеска изменяется меньше, чем на 0,25 г, принятой в данных оценочных опытах за минимальное изменение.

Рис. 2. Киносъемка распространения турбулентного пламени стехиометрической метановоздушной смеси. Частота съемки  $\nu \sim 1800$  кадр./сек.

а) чистая смесь; б) с добавкой 0,25 г/л NaCl; в) с добавкой на пределе.



$>63 < 71$  м. Полученные результаты представлены в табл. 1. Добавки, располагающиеся в таблице выше NaCl — более слабые ингибиторы, ниже — более сильные.

#### Обсуждение результатов

Результаты, представленные в табл. 1, не могут служить основанием для строгой количественной оценки эффективности изученных добавок по двум причинам. Во-первых, большинство изученных органических добавок сильно электризуется и прилипает к стенкам трубки, поэтому количество добавки, находящейся в объеме, было для них меньше и определенные предельные навески несколько завышены. Во-вторых, размер частиц изученных добавок не был строго одинаковым и отличался иногда от размера частицы, принятой за эталон NaCl, в 2—3 раза (например, для поливинилхлорида, *о*-фенилендиамина). Следует напомнить, однако, что в принятых условиях проведения опытов изменение размера частиц добавок в 2—3 раза не оказывает решающего влияния на полученные результаты. Однако, как видно из табл. 1, для салицилового натрия и динафтилметандисульфоната натрия изменение размера частиц добавок — 63—71 м — приводит к изменению предельной навески. Для хлорида натрия, как

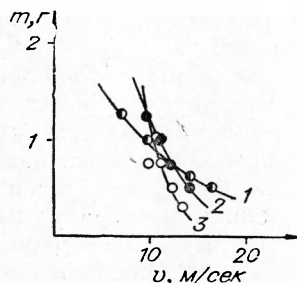


Рис. 3. Влияние размера частиц хлорида натрия на зависимость предельной навески от скорости потока. Размер частиц 63—71 м (1), 22 м (2) и 10 м (3).

Таблица 1

## Предельные навески ингибиторов для стехиометрической метановоздушной смеси

Добавка	$R_{\text{ср}}$	$m_1$	Добавка	$R_{\text{ср}}$	$m_1$		
$\text{NH}_4\text{Cl}$	26	—	Бензоат натрия	100	0,75		
$\text{NaNO}_3$	27	1,50	Индол	63—71	0,50		
<i>o</i> -Фенилендиамин	71	1,25	Салициловый калий	100	0,50		
$\text{SiO}_2$	36	1,25	Салициловый натрий	100	0,25		
Бензоат лития	100	1,25	63—71	}	0,60		
Поливинилхлорид	37	1,00					
NaCl	10	} 1,00	Динафтилметандисульфонат натрия	100	} 0,25		
	22			63—71		}	0,50
	63—71						

Примечание.  $R$  — средний размер частиц в микронах,  $m_1$  — предельная навеска в граммах, при которой возникает очаг, но к воспламенению метана не приводит.

уже отмечалось выше, предел сохранился для всех изученных размеров частиц от 10 до 63—71  $\mu$ .

Учитывая тот факт, что в условиях проведения экспериментов размер частиц на величину предельной навески сильно не влияет, из результатов таблицы можно сделать вывод, что все изученные органические соединения ингибируют горение метана, но не в одинаковой мере. В зависимости от химической природы одни добавки имеют эффективность того же порядка, что и хлорид натрия (поливинилхлорид, например), другие менее эффективны (*o*-фенилендиамин, бензоат лития  $\text{SiO}_2^1$ ), третьи — более эффективны, чем NaCl (натрий бензойнокислый и салициловокислый, индол, салициловый калий, динафтилметандисульфонат натрия).

Благоприятствует ингибирующему действию наличие в молекуле хлора. Так, предельные навески для  $\text{NaNO}_3$  и NaCl отличаются в 1,5 раза. Правда, меньшая эффективность  $\text{NaNO}_3$  по сравнению с NaCl может быть обусловлена еще и тем, что при распаде азотнокислого натрия могут отщепляться окислы азота, являющиеся сенсбилизаторами воспламенения метана [3]. Опыты по определению зависимости предельной навески от скорости потока метановоздушной смеси для некоторых ингибиторов при размере частиц 63—71  $\mu$  показали, что кривые эффективности для изученных ингибиторов располагаются в том же порядке, что и предельные навески в табл. 1. Аналогично влиянию, наблюдавшемуся для хлорида натрия (см. рис. 3), — чем больше скорость потока, тем меньшее количество ингибитора необходимо для гашения пламени.

Как уже отмечалось выше, скорость распространения пламени вблизи предела резко уменьшалась в присутствии ингибиторов. Не исключалось, однако, что это уменьшение скорости и различные величины предельных навесок ингибиторов, полученные в данной работе, могли быть обусловлены не химической природой ингибиторов, а понижением температуры пламени.

Расчеты, проведенные в работе [18], показали, что за доли миллисекунды успевают прогреться до температуры газа лишь частицы размером порядка одного микрона. Следовало потому оценить прогрев твердых частиц при проходе через зону пламени и соответственно сниже-

<sup>1</sup> Ингибирующее действие  $\text{SiO}_2$  обусловлено, по-видимому, его способностью связывать гидроксильные радикалы, являющиеся одним из возможных распространителей цепи окисления.

ние температуры газа. Как известно [19], точное решение дифференциального уравнения теплопроводности выполнено для тел без внутреннего источника тепла с начальной постоянной температурой при внезапном повышении температуры окружающей среды. При этом температура на поверхности и в центре частицы является функцией критерия Био  $= \frac{\alpha}{\lambda} R$  и комплекса  $\left(\frac{\alpha}{\kappa}\right)^2 \kappa t$ , где  $\alpha/\lambda$  — относительный коэффициент теплоотдачи,  $R$  — радиус шара,  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности,  $t$  — время.

$$\frac{t_0}{t} = \Phi\left(h, R \frac{\alpha t}{R^2}\right).$$

Оказалось, что для времен порядка 0,1 мсек частица диаметром около 1 м прогреется на величину около 80°. За время  $\sim 1$  мсек прогрев достигает  $\sim 200^\circ$  для диаметра  $\sim 1$  м и 80—100° для частиц размером  $\sim 20$  м.

Время пребывания частицы в зоне ламинарного пламени метана примерно 1/3 мсек при ширине зоны около 0,5 мм. Поскольку рассматривается турбулентное пламя, есть смысл оценить это время  $\approx 1$  мсек<sup>1</sup>.

Оценка охлаждения газа при его массе  $\sim 1$  г (объем 1 л) также дает максимальное значение  $\Delta T \sim 200^\circ$  при тех количествах добавок, которые использовались в работе. Более того, в работе [12] непосредственными измерениями показано, что на поверхности «химических» ингибиторов температура повышается на 50° сравнительно с «термическими» ингибиторами, тем не менее первые более эффективны и постоянно или повышение температуры определяет поэтому эффективность того или иного ингибитора.

Следует также отметить, что снижение нормальной скорости горения для смесей  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{MN}_2$  [20] при снижении температуры горения на  $\Delta T \sim 150^\circ$  составит около 10 м/сек. Аналогичную величину по снижению скорости пламени со снижением температуры горения при обеднении смеси можно получить и из данных работы [21]. Хотя такое снижение температуры горения явно сузит пределы распространения турбулентного пламени, однако, только тепловыми потерями объяснить прекращение горения не представляется возможным. Действительно, если гашение пламени, наблюдавшееся в опытах, было бы обусловлено только понижением температуры, тогда в разбавленных метановоздушных смесях, имеющих температуру горения того же порядка, который получается при введении добавок, горение не должно распространяться. Опыты показали, однако, что при снижении температуры горения на 450°, т. е. в смеси с  $\alpha \sim 1,4$  ( $T_r \sim 1800^\circ \text{K}$ ) [21], смесь поджигается даже в более жестких условиях, т. е. при скорости потока  $\bar{v} \sim 16,5$  м/сек. Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что не столько понижение температуры пламени, сколько химическая природа добавки является решающим фактором при гашении метановоздушных смесей.

Следует обратить внимание и на то, что в чистых смесях вблизи предела их распространения крайне редко удается наблюдать образование очага значительных размеров, который затем затухает. В смесях с твердыми добавками образование очага довольно больших размеров с последующим затуханием — это обычное явление, имеющее место в значительном диапазоне скоростей, т. е. затухание происходит задолго до достижения пламенем стенок.

<sup>1</sup> В связи с многократным прохождением частиц через зону турбулентного пламени.

Хотя многие из изученных органических соединений более эффективно ингибировали распространение пламени в стехиометрической метановоздушной смеси, чем хлорид натрия, однако следовало иметь в виду, что органические соединения могли принимать участие в процессе горения, переобогащая смесь. Для проверки этого явления были поставлены опыты, когда в метановоздушную смесь на бедном пределе горения (~5% CH<sub>4</sub>) вводились изученные добавки (табл. 2). Первые восемь добавок не приводили к воспламенению метана даже при увеличенном искровом промежутке и большей энергии искры — 0,16 дж вместо 0,05. Согласно табл. 2, твердые органические соединения, содержащие в молекуле щелочные металлы или хлор, а также соединения, содержащие аминогруппу, являются действительными ингибиторами. Как сильно влияет введение щелочного металла в молекулу органического соединения на ингибирующие свойства, можно видеть из сопоставления действия салициловой кислоты и ее натриевой соли, а влияние хлора — из сравнения результатов опытов с полиэтиленом и поливинилхлоридом. Нет сомнения, что хлорирование других органических соединений также приведет к усилению их ингибирующего действия.

Для установления механизма химического действия изученного типа ингибиторов воспламенения метана (это относится и к ингибиторам, изученным ранее) необходимо провести исследования по изучению состава продуктов горения метана, что не входило в задачу данной работы.

Из-за методических трудностей, возникающих при введении твердых добавок в газ, результаты работы (в равной мере это относится и к работам, имеющимся в литературе) носят оценочный характер, но они могут представить интерес не только для более полного понимания и дальнейшего изучения механизма ингибирования реакций окисления химическими соединениями, не изучавшихся ранее, но и для развития теории антигрязутных взрывчатых веществ, например.

Основной недостаток антигрязутных добавок, применяющихся в современных предохранительных ВВ (ПВВ), заключается в том, что они являются инертным балластом в их составе (с точки зрения поглощения энергии взрыва) и даже частичная замена их на более активные может оказаться весьма перспективной. Кроме того, применяемый в большинстве стран в качестве пламягасителя хлорид натрия является катализатором горения аммиачной селитры и смесей на ее

Таблица 2  
Влияние органических добавок на горение бедной метановоздушной смеси

Добавка	Минимальная навеска, г/л	Результат опыта	Добавка	Минимальная навеска, г/л	Результат опыта
о-Фенилендиамин	От 0,25 до 1,5	Смесь не воспламеняется	Дифенил	1,0	Возникает не-большой очаг
Бензоат лития			Полиэтилен	1,0	Воспламенение
Поливинилхлорид			Уротропин	1,0	»
Бензоат натрия			Уретан	1,0	»
Индол			Салициловая кислота	1,5	»
Салициловый калий			Поллстирол	1,0	»
Салициловый натрий			Салол	0,5	»
Динафтилметандисульфонат натрия			Фенантрен	0,75	»
	Нафталин*	0,5	»		

\* Как известно, нижний предел горения тетралина составляет ~ 0,05 г/л [22]. Следует иметь в виду, однако, разницу в температурах плавления нафталина и тетралина.

основе [23], что может способствовать их выгоранию [24] в случае отказа детонации.

Если ответственным за ингибирующее действие при гашении метановоздушных пламен щелочными металлами органического и неорганического происхождения является сам ион металла, то небезынтересной является возможность замены части аммиачной селитры в ПВВ на калиевую или натриевую. Это поможет создать более мощные и потому безотказно детонирующие ПВВ. Кроме того, известный интерес могут представить также соединения типа поливинилхлорида и другие хлорированные органические соединения.

Наконец, наиболее интересной представляется возможность создания простейших антигризутных ВВ из аммиачной селитры и органических солей щелочных металлов ароматического характера. Последние в составе ВВ будут выполнять одновременно функцию горючего и ингибитора воспламенения метана.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Г. Лямину за ценные замечания при обсуждении работы, а Л. А. Гуссаку и В. К. Боболеву за организационную помощь в работе.

*Поступила в редакцию  
21/VIII 1970*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Госхимиздат, 1934, стр. 376—390.
2. Н. Н. Семенов. Усп. хим. 1951, 20, 6.
3. E. Audibert. The Deflagration of Methane Mixtures. Bul. 489 Bureau of Mines USA (1950). Proceedings 5-th International Conference of Mine Safety Research.
4. W. P. Jorissen. Colloques Internationaux du Centre de la Recherches Scientifiques. XVI. Cinétique et Mécanisme des Réactions d'Inflammation et Combustion en phase gazeuse. Paris. 1948; Rev. Inst. Franc. Petrole et Ann. Combustible Liquides, 1949, IV, 7, 326.
5. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. VII-th Symposium (International) on Combustion, 1959, p. 175.
6. J. Boucart. Explosifs, 1960, 4, 127.
7. A. J. Dijkman. Chem. Weekbl., 1934, 12, 1, 718.
8. Van der Dussen A. Rec. Travaux Chem. Pays-Bas, 1935, 54, 873.
9. J. E. Dolan, P. B. Dempster. VI-th Symposium (International) on Combustion, 1956, p. 787—794.
10. P. Laffite, R. Bouchet. VII-th Symposium (International) on Combustion, 1959, p. 504.
11. P. Laffite, R. Delbourgo a.o. Comb. and Flame, 1965, 9, 4, 357.
12. M. Dewitte, J. Vreboch and A. van Tiggelen. Comb. and Flame. 1964, 8, 4, 257.
13. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1963, 181, 383; А. Р. Глазкова. Comb. and Flame, 1969, 13, 1, 55.
14. А. Р. Глазкова, О. К. Андреев. 38-th International Congress on Industrial Chemistry. 1969, Istanbul, Turquie.
15. В. А. Балин, С. Н. Шорин, О. Н. Ермолов. Теплоэнергетика, 1969, 4.
16. R. A. Vagnold. Proc. Roy. Soc. 1936, A 157; 1938, 167.
17. В. П. Карпов, Е. С. Семенов, А. С. Соколик. Докл. АН СССР, 1959, 128, 1220.
18. В. П. Козенко. Канд. дисс. ИХФ АН СССР. Москва, 1970.
19. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.
20. G. Morgan, W. Kane. IV-th Symposium (International) on Combustion, 1953, p. 219.
21. В. П. Карпов, А. С. Соколик. Докл. АН СССР, 1961, 138, 4, 874.
22. J. Burgoyne, L. Cohen. Proc. Roy. Soc., 1954, 225A, 1162, 375.
23. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
24. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Сб. «Взрывное дело», № 60/17. М., «Недра», 1966, стр. 5.