

риалов возможно получать необходимые экспериментальные данные и, используя (2), проводить расчет температурного режима пожара в помещении [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ.— М.: Химия, 1979.
2. Демидов П. Г., Саушев В. С. Горение и свойства горючих веществ.— М.: ВИПТШ, 1975.
3. Ильин В. В., Федоров А. И., Григорьева И. Н. // Противопожарная защита подземных сооружений метрополитенов: Сб. науч. тр.— М.: ВНИИПО, 1984.
4. Абдурагимов И. М., Андросов А. С., Самогатов А. В. Пожарное дело, 1985, 7, 24.
5. Nagmathy T. Z. Fire Technology, 1972, 8, 3, 196; 4, 326.
6. Руководство по расчету температурного режима пожара в помещениях жилых зданий.— М.: ВНИИПО, 1983.

Поступила в редакцию 10/IV 1987,  
после доработки — 14/IX 1987

УДК 541.124

### ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА СТРУКТУРУ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ

А. К. Апоян, Г. К. Арцруни, Г. А. Арутюнян,

А. Б. Налбандян

(Ереван)

Ранее установлено, что основные закономерности низкотемпературного и предхолоднопламенного окисления ацетальдегида обусловлены гетерогенно-радикальным распадом надуксусной кислоты — основного промежуточного продукта реакции, ответственного за вырожденное разветвление цепей [1, 2]. Показано, что кинетические характеристики окисления ацетальдегида во многом определяются материалом и геометрическими параметрами реакционной поверхности. Между тем механизм этой реакции, протекающей в режиме горения, сравнительно мало изучен [3—6]. В частности, не выявлено влияние материала контактирующей поверхности на кинетику образования и расщепления пероксидных радикалов. В настоящей работе поставлена задача — установить влияние свойств поверхности на закономерности холодного пламени ацетальдегида с кислородом. С этой целью определены и сопоставлены характеристики структуры пламени в пирексовом реакторе, обработанном как самой реакцией, так и хлоридом калия.

**Методика эксперимента.** Опыты проводили на вакуумно-струевой установке, подробное описание которой приведено в [7]. Реактором служила помещенная в электропечь 1 (рис. 1) пирексовая трубка 6 внутренним диаметром  $d = 2,8$  см, с обоих торцов которой вставлены стабилизаторы 5 — пучки пирексовых капилляров ( $d = 0,2$  см), покрытых оксидом магния. Покрытие и малый диаметр стабилизаторов обеспечивают эффективный гетерогенный обрыв цепей и теплоотвод реагирующей смеси [7—10], что приводит к тому, что поступающая во входные капилляры предварительно перемешанная смесь не воспламеняется и уже на некотором расстоянии от входных капилляров воспроизводимо тушится. Такой метод стабилизации, ранее апробированный при исследовании горения  $H_2$  с  $O_2$  [8], не нарушает ламинарности потока газов, позволяет фиксировать фронт пламени в заданном участке реактора, а также совмещать реакционную зону с отрезком равномерного распределения температуры печи.

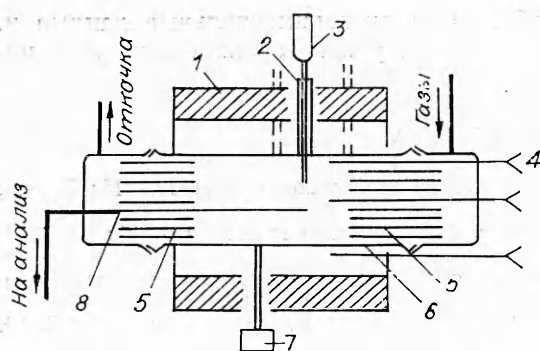


Рис. 1. Блок-схема установки.

рез которую проба из пламени с понижением давления до  $0,04\text{--}0,05$  кПа поступала к состыкованному с верхним конусом отвода сосуду Дьюара 3 с узлом вымораживания. Наличие отводных трубок практически не приводило к изменению структуры пламени, что установлено сопоставлением профилей стабильных компонентов и саморазогрева в реакторах без отводов и с отводами. Время отбора было стандартизировано (15 мин при 636 К и 3 мин при 536 К), после чего сосуд Дьюара герметично отстыковывали и помещали в резонатор спектрометра ЭПР-РЭ1306. Сигнал ЭПР замороженных радикалов имеет ширину пика  $83 \cdot 10^{-4}$  Т при магнитном поле  $3250 \cdot 10^{-4}$  Т и соответствует спектрам пероксидных радикалов [2].

Для отбора проб пламени на анализ стабильных компонентов использовали тонкостенный подвижный зонд 8, вставленный в центральный капилляр выходного стабилизатора. С целью определения оптимального внутреннего диаметра зонда, обеспечивающего эффективное тушение внутрizonдовых процессов, проводили следующие калибровочные опыты. Зонд помещали внутри входных стабилизаторов в «холодной» зоне и напускали в систему в заданных соотношениях и различных сочетаниях  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Температура реактора, давление газов и параметры потока соответствовали опытным. Установлено, что зонды с  $d = 0,1 \div 0,15$  см обеспечивают идентичность состава пробы с результатами анализа. Кончик пробоотборника имеет вид конуса с углом  $45^\circ$ , что, согласно [12], минимизирует газодинамические возмущения пламени.

Из пробоотборника через систему герметичных дозаторов газовая проба поступает непосредственно в хроматограф. Концентрации  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли соответственно иодометрическим титрованием, фотокалориметрическим анализом и с помощью титанового реактива (качественно). Баланс по продуктам сходится с точностью до 2—3%. Расчет баланса по элементам, определяемого посредством разности исходных и текущих долей потока массы компонентов, (см. [8]) не проводили из-за отсутствия табулированных данных по бинарным коэффициентам диффузии для всего набора реагентов (подробнее о методике анализа стабильных компонентов см. в [7]).

Температуру измеряли по центру пламени, а также по внешней и внутренней поверхностям реактора с помощью системы подвижных, помещенных в изолирующие пирексовые капилляры, термопар 4 (хромель-алюмель,  $d = 0,2$  мм), позволяющих определить абсолютные и саморазогревные аксиальные и радиальные профили пламени. Отметим, что в условиях эксперимента радиальные градиенты температуры не превышали 3—5 К.

В некоторых сериях опытов определяли профили хемилюминесценции пламени с помощью контактирующего через прорезь печи с внешней стенкой реактора узкого кварцевого стержня-световода, соединенного с ФЭУ (марки «Орех») гибким световолоконным световодом 7. Сигнал усиливался и затем регистрировался осциллографом С1-73 [13]. Реактор

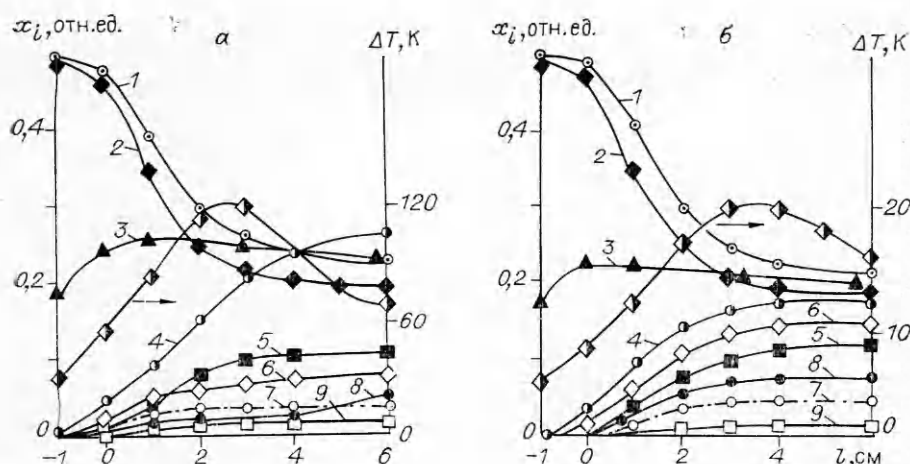


Рис. 2. Концентрационно-температурные профили в обработанном пламенем реакторе. 1 — O; 2 —  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 3 — пероксидные радикалы; 4 — CO; 5 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 6 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 7 —  $\text{CH}_2\text{O}$ ; 8 — CO; 9 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ . а)  $p = 16,6$  кПа,  $T_0 = 526$  К,  $v = 13,2$  см/с; б)  $p = 6,65$  кПа,  $T_0 = 636$  К,  $v = 7,5$  см/с.

обрабатывали как самой реакцией, так и хлоридом калия, на котором распад ответственного за гетерогенное иницирование вещества — надуксусной кислоты — протекает интенсивнее [2]. Использовали 10 %-ный раствор соли, так как при такой концентрации иницирующая способность KCl максимальна [14].

**Результаты.** Влияние обработки поверхности реактора на структуру холодного пламени ацетальдегида с кислородом (1:1) исследовали в диапазоне температур  $526 \div 636$  К. В первой серии опыты проводили в пирексовом реакторе, поверхность которого перед измерениями обрабатывали пламенем. При давлениях  $p < 16,6$  и  $6,65$  кПа (начальные температуры  $T_0 = 526$  и  $636$  К соответственно) и  $T_0 < 526$  К смесь горела в пульсационном режиме.

Как следует из представленных на рис. 2 данных, с увеличением  $T_0$  максимальный саморазогрев пламени  $\Delta T$  существенно понижается. Вместе с тем максимальные температуры пламени  $T = T_0 + \Delta T$  при  $T_0 = 526$  и  $636$  К отличаются лишь на 6 К. Для поддержания стабильности пламени при  $T_0 = 526$  К среднюю по сечению скорость  $v$  увеличивали в 2 раза. Учитывая это обстоятельство, несложно показать, что максимальная скорость реакции по исходным компонентам при  $T_0 = 526$  К выше в  $\sim 1,8$  раза, чем при  $636$  К, т. е. в условиях опыта отмечен отрицательный температурный коэффициент (см. также [15]).

Повышение температуры приводит к уменьшению соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в  $\sim 4$  раза. В отличие от [5] и в соответствии с [6] образуется этан ( $\leq 1\%$ ). Метан в пламени присутствует в виде следов (до 1%). Надуксусная кислота в отличие от низкотемпературного окисления ацетальдегида [14] обнаружена в незначительных количествах, так как при более высоких температурах, характерных для горения, скорость ее гомогенного распада увеличивается [2].

Повышение температуры пламени приводит к увеличению концентрации пероксидных радикалов на  $\sim 10\%$  (профили радикалов нормированы с учетом времени отбора пробы и разности скоростей потока газа через пробоотборник в различных условиях опыта). Скорости роста концентраций пероксидных радикалов и интенсивности хемилюминесценции максимальны уже при формировании фронта пламени ( $l = -1 \div 0$  см), а скорости тепловыделения и реакций стабильных компонентов имеют максимальные значения в интервале  $l = 0 \div 2$  см. Это характерно и для горения в реакторах, покрытых KCl (рис. 3). Нарушение симбатности можно объяснить наличием нескольких типов носителей цепей и значительной ролью процессов переноса при заданных скоростях потока.

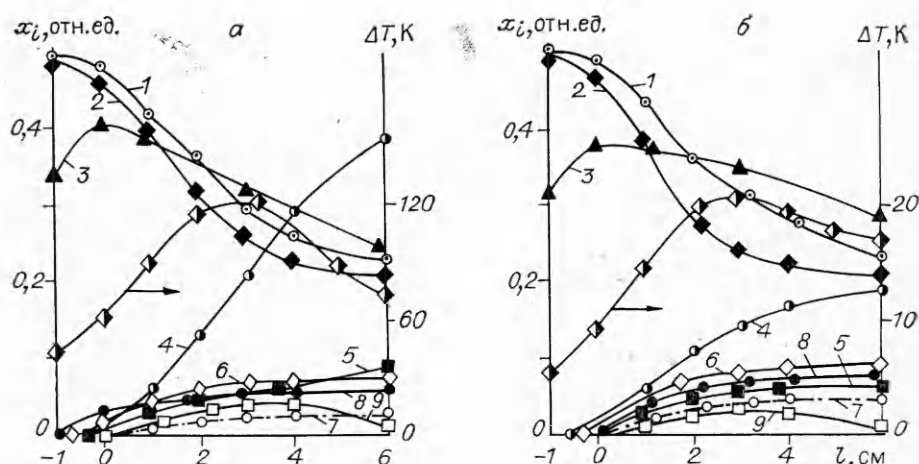
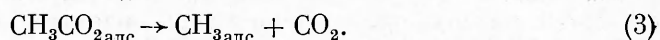
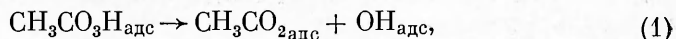


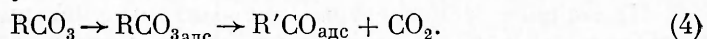
Рис. 3. Концентрационно-температурные профили в реакторе, покрытом KCl (обозначения кривых аналогичны рис. 2).

а)  $T_0 = 526$  К,  $p = 16,6$  кПа,  $v = 13,2$  см/с; б)  $T_0 = 636$  К,  $p = 6,65$  кПа,  $v = 7,5$  см/с.

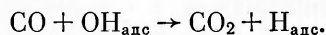
В следующей серии опытов реактор обрабатывали хлоридом калия. Несмотря на то, что степень превращения исходных реагентов уменьшается незначительно, солевое покрытие качественно меняет режим горения. Например, существенно влияет на образование пероксидных радикалов изменение покрытия реактора. Во всех опытах концентрация радикалов в начале фронта пламени в обработанных KCl реакторах в 1,6 раза выше, чем в реакторах, обработанных лишь пламенем. Подобная закономерность отмечена также в [15] при исследовании окисления пропионового альдегида в непламенном режиме. Это свидетельствует об увеличении вклада реакции гетерогенно-радикального распада надуксусной кислоты, являющейся источником радикалов [2]:



Вместе с тем в этом случае наблюдается более резкий по ходу горения спад концентраций пероксидных радикалов, чем в обработанных пламенем реакторах. Обусловлено это тем, что наряду с ускорением гетерогенного генерирования радикалов растет и эффективность их обрыва, например, по маршруту



То, что в реакторе с покрытием KCl образуется значительно больше  $\text{CO}_2$ , чем в необработанном, также свидетельствует об увеличении вклада реакций (1)–(4). Отметим, что образование  $\text{CO}_2$  возможно и по другому гетерогенному каналу:



Особенность горения в реакторах, обработанных KCl, состоит также в том, что профиль концентрации  $\text{C}_2\text{H}_6$  имеет выраженный максимум, а концентрация CO растет и после окончания расходования ацетальдегида. На выходных же стабилизаторах, в отличие от обработанных пламенем реакторах, происходит интенсивное сажеобразование [16].

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов следует, что обработка поверхности реактора хлоридом калия значительно влияет на структуру пламени ацетальдегида с кислородом. При этом, как и в случае низкотемпературного окисления ацетальдегида, возрастает роль гетерогенных реакций генерирования радикалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях.— Ереван, 1975.
2. Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений.— Ереван, 1986.
3. Williams K. G., Johnson J. E., Carhart H. W. // 7th Symp. (Intern.) on Combustion, 1959.
4. Bradley J. N., Jones G. A., Skirrow G. et al. // 10th Symp. (Intern.) on Combustion, 1968.
5. Griffiths J. F., Skirrow G., Tipper. Comb. Flame, 1969, 13, 2, 195.
6. Halstead M. P., Prothero A., Quinn. Comb. Flame, 1973, 20, 2, 211.
7. Апоян А. К., Арутюнян Г. А., Арируни Г. К. и др. Арм. хим. журн., 1986, 39, 2, 77.
8. Азатян В. В., Арутюнян Г. А. Докл. АН СССР, 1978, 238, 1, 119.
9. Азатян В. В. Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук/ИХФ АН СССР.— М., 1978.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
11. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1986, 289, 84, 896.
12. Фристром Р. Н., Вестенберг А. А. Структура пламени.— М.: Металлургия, 1969.
13. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П. и др. Арм. хим. журн., 1983, 36, 1, 59.
14. Artsruni G. K., Beybutyan M. A., Nalbandyan A. B. Oxid. Communications, 1983, 5, N 1—2.
15. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А. и др. Кинетика и катализ, 1985, XXVI, 4, 993.
16. Чалтыкян М. Т., Лазарев Э. Г., Газарян К. Г. и др. Арм. хим. журн., 1985, 38, 10, 665.

Поступила в редакцию 30/VI 1987,  
после доработки — 18/VII 1988

УДК 536.46 : 614.834

## ИНГИБИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПЛАМЕН ПОРОШКОВЫМИ СОСТАВАМИ

*Е. И. Губин, И. Г. Дик, А. Ю. Крайнов*

(Томск)

Порошки находят широкое применение в практике пожаротушения и огнепреграждения [1—3]. В зависимости от материала механизм подавления газовых пламен диспергированными составами может быть обусловлен либо тепловым взаимодействием твердой и газовой фаз, либо химическим ингибированием или их сочетанием [3, 4]. В [5, 6] в качестве тушащего порошка использовались кремнесодержащие вещества, и механизм подавления газового пламени такого рода порошками в [4, 7, 8] объясняется инерционностью теплообмена твердой и газовой фаз.

Более широкое применение в пожаротушении нашли порошковые составы комбинированного воздействия, которые наряду с балластированием понижают температуру газа за счет эндотермических реакций разложения твердой фазы и разбавления газообразными продуктами терморазложения исходной горючей смеси. В соответствии с теплодиффузионным механизмом распространения пламени понижение температуры ведет к замедлению скорости химической реакции горения и понижению скорости пламени.

Рассмотрим с этих позиций механизм процесса взаимодействия ингибитора с горячим газом. Пусть частицы радиуса  $r_0$ , равномерно распределенные в объеме со счетной концентрацией  $N_0$ , взаимодействуют с волной горения, в которой происходит реакция химического превращения (концентрация горючего  $\eta = m_r/m_0$ , где  $m_r$ ,  $m_0$  — масса горючего текущая и начальная) с тепловым эффектом  $Q$  на единицу начальной