

Таблица 3  
Скорости каталитического разложения  
ПХА

Катализатор (2,5%)	Расчет по (6) $\left(\frac{da}{dt}\right)_{\alpha \rightarrow 0} [c^{-1}]$	Эксперимент $\left(\frac{da}{dt}\right)_{(1-\alpha)^{2/3}} [c^{-1}]$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100 м <sup>2</sup> /г)	10 <sup>-3,1</sup>	10 <sup>-2,9</sup>
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 м <sup>2</sup> /г)	10 <sup>-2,5</sup>	10 <sup>-2,1</sup>
MnO <sub>2</sub>	10 <sup>-4,3</sup>	10 <sup>-3,7</sup>
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-4,7</sup>	10 <sup>-3,3</sup>
CuO	10 <sup>-4,1</sup>	10 <sup>-2,6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-5,5</sup>	10 <sup>-4,3</sup>

табл. 2 и зависимости от температуры  $n_p$  [6], а также результаты эксперимента при 350° С.

Сопоставление приведенных в табл. 3 данных показывает, что в случае истинных катализаторов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, не вступающих в химическое взаимодействие HClO<sub>4</sub>, рассчитанные по (6) скорости разложения ПХА находятся в удовлетворительном согласии с измеренными. Тот факт, что рассчитанные данные дают несколько заниженные значения по сравнению с измеренными, может быть объяснен ускоряющим влиянием аммиака на скорость каталитического

разложения HClO<sub>4</sub>. Это было подтверждено опытами в системе HClO<sub>4</sub> — NH<sub>3</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где аммиак в 2÷3 раза увеличивал скорость разложения HClO<sub>4</sub>. Рассчитанные по (6) и измеренные энергии активации ( $E \approx 50 \div 60$  ккал/моль) находятся также в удовлетворительном согласии. В случае CuO и CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, вступающих в химическое взаимодействие с HClO<sub>4</sub>, как и следовало ожидать, имеется наиболее сильное расхождение — в 25÷50 раз. Одной из дополнительных причин расхождения в случае CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является не учтенное в (6) уменьшение активности катализатора по ходу разложения ПХА. Этим, видимо, объясняется самое низкое значение энергии активации, полученное при изучении скорости разложения ПХА в смеси с CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Поступила в редакцию  
12/IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Коробейничев, А. В. Шкарин, А. С. Шмелев. III Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971, стр. 296.
2. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко, В. В. Болдырев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 7, 1663.
3. F. Solymosi, L. Gera, S. Börcsök. XIII-th International Symposium on Comb. Abstracts of paper, 1970, p. 154.
4. F. Solymosi, S. Börcsök, E. Lazar. Combustion and Flame, 1968, 12, 398.
5. R. Gilbert, P. W. M. Jacobs. Canadian J. of Chem., 1971, 17, 2827.
6. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Перевод с англ. Новосибирск, «Наука», 1970.
7. S. W. Mayer, E. K. Weinberg, L. Schieler. AIAA — paper № 69—503 (1969).
8. О. П. Коробейничев. Кинетика и катализ, 1968, 5, 1169.

УДК 536.468

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В АЭРОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

О. М. Годес, К. К. Ионушас, А. Д. Гольцикер,  
И. М. Абдурагимов

(Ленинград)

Широкое применение высокоинтенсивных процессов новой техники повышает взрыво- и пожароопасность ряда производств, в связи с чем возрастает актуальность совершенствования существующих и разработ-

ки новых методов предотвращения разрушительных последствий срыва этих производств с нормального режима.

Большое число технологических процессов реализуется, в частности, в аэродисперсных системах (чаще всего пылевоздушных средах), причем, в отличие от парогазовых сред, по требованиям производства не удается выйти за пределы взрывоопасных концентраций [1]. Опыт борьбы со взрывами и пожарами в парогазовых смесях показал, что наряду с пассивными приемами (упрочнение и герметизация сосудов, мембранный сброс давления, инертзация среды) весьма перспективны активные методы подавления взрывов путем ввода ингибирующего вещества в защищаемое пространство, в уже возникший очаг пламени [2, 3]. В качестве таких ингибиторов чаще всего применяют галоидопроизводные углеводов.

По вопросу о детальном механизме действия последних даже применительно к газовым пламенам еще нет единого мнения, поэтому тем более осложняется задача для пламен в аэродисперсных системах. По ингибированию аэродисперсных систем, кроме отрывочных сведений (применение хлорбромметана к полистирольным [1] и фреона-12 к металлическим пылям [4]), отсутствуют систематические сведения даже об эффективности ингибирования, не говоря уж о механизме их действия. Причем, в последнем случае, ввиду способности металлов к горению в парах галогенов наблюдалось даже промотирование реакции горения вместо ожидавшегося ингибирования.

Краткие сообщения фирм Grawiner (Англия) и Fenwal (США) представляют собой рекламные публикации без каких-либо научно-технических данных.

Очевидно, что ответ на вопрос о механизме реакции ингибирования процессов горения в аэродисперсных системах требует наличия определенных представлений о механизме распространения пламени в этих системах. До последнего времени в большинстве работ делались попытки механического переноса на эти системы представлений тепловой теории, разработанной для газовых пламен, и лишь в отдельных исследованиях [5—7] указывалось на необходимость учета радиационного переноса тепла. В работе [8] предпринята попытка разработки теории распространения пламени в аэродисперсных средах за счет лучистого переноса тепла.

Рассмотрим здесь основные следствия, существенные для изучения эффективности ингибирования этих пламен. В простейшем идеализированном случае, когда излучающий фронт глубок и его переднюю границу можно рассматривать как плоскость, а теплопотери на нагрев газа можно пренебречь, скорость распространения определяется соотношением:

$$u_m = \frac{\sigma T_g^4}{(C_p) \mu (T_b - T_0)}, \quad (1)$$

где  $T_g$ ,  $T_b$  и  $T_0$  — температуры соответственно эффективная излучательная, воспламенения и начальная;  $(C_p)$  и  $\mu$  — объемные теплоемкость и концентрация дисперсной фазы ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ );  $\sigma$  — константа Стефана-Больцмана.

Формула (1) показывает, что ингибитор распространения пламени должен воздействовать либо химически на  $T_b$  (некоторая условная константа, характеризующая условия воспламенения частиц в данной системе, на которую в общем случае могут влиять параметры системы — дисперсность, концентрация; в первом приближении этим воздействием пренебрегаем), либо физически на данную теплоемкость среды (при наличии теплообмена газа с частицами, если изменится теплоемкость газа).

Из анализа точных выражений следует, во-первых, существенность (порядка  $u\tau_p$ , где  $\tau_p$  — время горения) толщины фронта пламени, что важно для организации эксперимента и интерпретации его результатов, и, во-вторых, наличие некоторого предела скорости распространения пламени, т. е. при данных концентрации и размерах частиц имеется конечная, в общем случае не равная нулю, скорость, ниже которой пламя распространяться не может. Это значение скорости и определяет порог, до которого необходимо снизить скорость добавкой ингибитора.

Задачей настоящего исследования являлось экспериментальное определение скоростей пламени в аэродисперсных системах и их сравнение по порядку величин с предсказанными теорией и определение эффективного ингибирования различных аэродисперсных систем.

### Методика эксперимента

Основная трудность при исследовании аэродисперсных систем состоит в создании равномерного облака пыли заданной концентрации. Эта проблема многократно обсуждалась [9, 10], однако удовлетворительного решения найдено не было. Задача состоит в том, чтобы создать равномерное облако, измерить концентрацию пыли в нем и учесть различные искажающие эффекты (типа движения частиц). Все методы создания аэродисперсной среды сводятся к стационарным (распыливание вибратором порошка сверху, «взмучивание» мешалкой снизу, подача из кипящего слоя или потоком пневмотранспорта) либо нестационарным (впрыск пыли в замкнутый объем струей сжатого воздуха и др.). После испытания и сопоставления всех этих методов в данном исследовании остановились на подаче порошка сверху из вибросита, что обеспечивает наиболее точное регулирование и воспроизведение концентрации (в основном, при невысоких значениях: до 200—300 г/м<sup>3</sup>). Способы измерения концентрации пыли анализировались неоднократно (см. например, [11]); наиболее простым и объективным является прямой метод отсечек, который и был выбран. Наконец, при определении скорости пламени необходимо учитывать и относительное (направленное) движение частиц при свободном падении. В изученном диапазоне концентрации (принимая распределение частиц равномерным) расстояния между частицами на порядок превышают их размеры, что позволяет считать их падение свободным и рассчитывать скорость падения по соотношению для одиночной частицы [12]

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0,61 \sqrt{Ar}};$$

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_T - \rho_G}{\rho_G}; \quad Re = \frac{\omega \cdot d}{\nu},$$

где  $\rho_T$ ,  $\rho_G$  — плотности частиц и газа;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости газа;  $d$  — диаметр частиц;  $\omega$  — скорость падения.

С учетом изложенного скорость распространения должна определяться как

$$u = u_p + \omega,$$

где  $u_p$  — регистрируемая величина;  $\omega$  — скорость падения частиц среднего для данной фракции размера.

Поскольку исследовались не только значения скорости, но и качественная картина происходящих явлений, фотоэлектрические, ионизационные, стробоскопические и т. п. устройства для измерения скорости не использовались, а производилась скоростная киносъемка.

Естественно, что в силу трудностей создания равномерной и стабильной концентрации опыты многократно повторялись и носили статисти-

ческий характер. Экспериментальная установка (рис. 1) представляла собой вертикальную камеру 5 прямоугольного сечения  $150 \times 150 \times 1200$ , выполненную из стали, с прозрачными окнами, в верхней части было смонтировано вибросито 6 с эксцентриковым электровибратором 12. Производительность вибросита могла меняться за счет изменения размера отверстий, амплитуды и частот вибрации; после загрузки сита верхний конец камеры закрывался.

Средняя часть колонки представляла собой сменный узел, в котором имелись подвижные горизонтальные отсеки, позволявшие выделить 3—4 части объема для замера концентраций. В нижней, открытой части колонки размещалось устройство поджигания, состоявшее из искрового промежутка, соединенного с высоковольтным индуктором, и пропановой горелки 9 с баллоном 10 и редуктором 11.

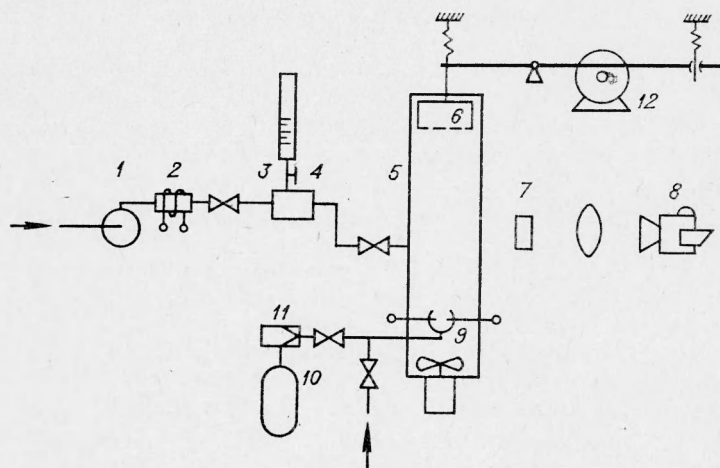


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Дополнительное поджигание пропано-воздушным пламенем было принято ввиду недостаточности энергии искры для воспламенения ряда пылей. Ингибитор вводился путем испарения в гусек 4 в потоке нагретого воздуха (2 — подогреватель), струя которого подавалась вентилятором 1 в закрытую колонку до подачи пыли (при закрытом нижнем отверстии); ингибитор дозировался бюреткой 3. Съемка производилась кинокамерой (СКС-1М) 8 с параллельной съемкой электросекундомера 7 (цена деления 0,01 с) для уточнения отсчета времени.

В качестве объектов исследования были приняты следующие пыли: сополимер полистирола, фракции 0; 15—0,3 мм и 0,3—0,6 мм; сланец (эстонский), фракции 0—0,16 мм; бурый уголь (назаровский), фракции 0—0,15 мм. Соответствующие стехиометрические концентрации пылевоздушных систем составляли: 96,5 г/м<sup>3</sup> для полистирола, 115 г/м<sup>3</sup> для сланца и 195 г/м<sup>3</sup> для угля. В качестве ингибитора был выбран получивший наиболее широкое распространение при ингибировании газовых пламен [2, 3] тетрафтордибромэтанфреон 114В2 (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>).

Всего было проведено несколько сотен опытов по распространению и ингибированию пламен.

#### Распространение пламени в аэродисперсных системах

Рис. 2 дает наглядное качественное представление о структуре фронта пламени в аэродисперсных системах. Помимо уже отмечавшейся и объясненной на основе выдвинутых представлений значительной





Рис. 2. Фронт пламени в аэродисперсной системе полистирол — воздух (масштаб 1 : 2, концентрация 40 г/м<sup>3</sup>, дисперсность 150 мкм).

толщины фронта пламени, видна существенная неоднородность фронта пламени, связанная, очевидно, с флуктуациями концентрации. Видны очаги горения отдельных частиц или их малых скоплений, что является косвенным подтверждением малой роли чисто кондуктивной теплопередачи в происходящих явлениях.

Характерной для полученных данных (снявшихся путем определения времени прохождения фронтом пламени определенного участка колонки) явилась неравномерность движения пламени по длине колонки, его существенное ускорение: нестационарность распространения в одних и выход на стационар в других (рис. 3) случаях. Соответствующие данные для полистирола (0,3—0,6 мм) и сланца приведены на рис. 3. Для достаточно крупных частиц при значительных скоростях распространения пламени ширина фронта соизмерима с длиной колонки

и начальный участок есть практически зона стабилизации пламени. Поэтому при дальнейшей обработке использовались максимальные значения скорости.

Полученные значения скоростей пламени по порядку величин (1—4 м/с) близки к оцениваемым по [1]. Они, однако, почти на порядок превышают данные, полученные рядом авторов [6, 13, 14] методом горелки, но несколько ниже огромных значений, сообщавшихся в работах [5, 6, 15] для опытов с пневмотранспорными и другими потоками.

В случае горелки причина несовпадения ясна — во всех опубликованных опытах (кроме известной работы Бургойна и Коэна [19] с испаряющимися и плавящимися частицами тетралина, к которым радиационный подход следует применять с осторожностью) отсутствовало самоподдерживающееся пламя. В тех же опытах, где были получены значения скорости в десятки и сотни метров в секунду, недостаточно четко оговорены условия проведения эксперимента. Сводный график зависимости скорости пламени от концентрации для полистирола, сланца и угля различных фракций приведен на рис. 4. На всех кривых наблюдается экстремальный характер зависимостей  $u = f(C)$ , причем максимальные значения наблюдаются при концентрациях, близких или несколько превышающих стехиометрические; такое смещение максимума кривой в сторону более богатых смесей характерно и для парогазовых смесей. Из графиков видно также, что скорости распространения растут с укрупнением частиц.

Положение максимума скорости распространения для полистирола хорошо согласуется с результатами [16], где концентрации 120—160 г/м<sup>3</sup> характеризуются как наиболее взрывоопасные.

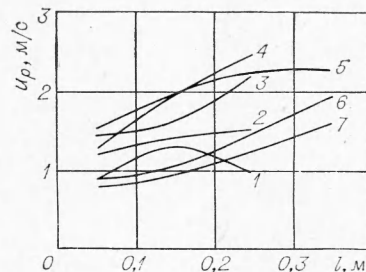


Рис. 3. Ускорение пламени по длине колонки.

Система сланец — воздух, дисперсность < 150 мкм, концентрация (г/м<sup>3</sup>): 1 — 60, 2 — 91, 3 — 180, 4 — 480; система полистирол — воздух, дисперсность 300—600 мкм; концентрация: 5 — 14, 6 — 46, 7 — 92.

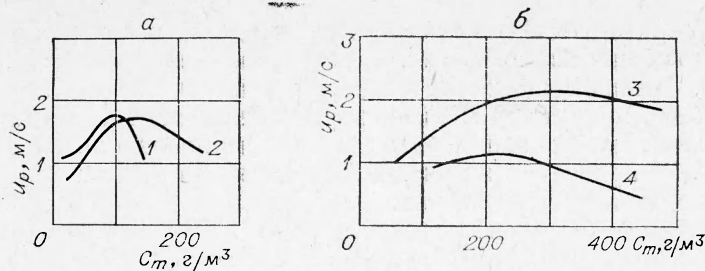


Рис. 4. Зависимость  $u_p$  от  $C$  пыли для полистирола дисперсностью 300—600 мкм (1) и 150—300 (2) (а) и для сланца (3) и угля (4) дисперсностью  $< 150$  мкм (б).

Наконец, для сланца и полистирола найден нижний концентрационный предел распространения, наличие которого вытекает для радиационного механизма из соображений, развитых в [17]: для сланца он составил  $60 \text{ г/м}^3$  (что близко к значению  $58 \text{ г/м}^3$  по [18]), а для полистирола ( $0,3\text{—}0,6 \text{ мм}$ ) —  $14 \text{ г/м}^3$ .

Таким образом, качественные и количественные наблюдения дают результаты, согласующиеся с механизмом лучистого переноса тепла при распространении пламени в аэродисперсных системах.

#### Ингибирование распространения пламени в аэродисперсных системах

Изучалось распространение пламени в аэродисперсной системе при предварительно перемешанном в паровой фазе ингибиторе.

В первую очередь необходимо, отметить, что добавка ингибитора существенно отразилась на самом характере распространения пламени по взвеси. Если, как уже отмечалось, в отсутствие ингибитора пламя имело тенденцию к ускорению (рис. 5), то уже при добавке  $0,5\%$  Ф114В2 оно движется практически равномерно; при добавке же  $0,75\%$  Ф114В2 пламя затухает по длине трубы (здесь и дальше процентный состав — по объему).

На рис. 6 показана зависимость скорости распространения пламени в системе сланцевая пыль — воздух в зависимости от добавки ингибито-

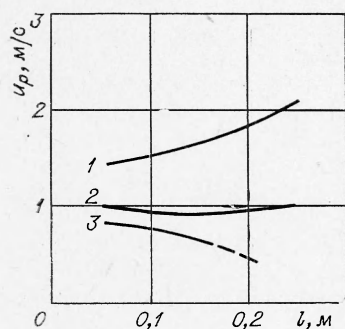


Рис. 5. Характер распространения пламени по длине колонки в зависимости от содержания фреона 114В2 (сланец дисперсностью  $< 150$  мкм при концентрациях фреона: 1 —  $0\%$ , 2 —  $0,5\%$ , 3 —  $0,75\%$ ).

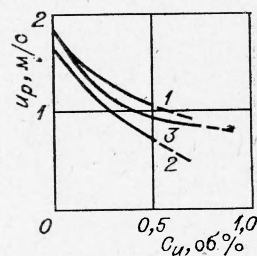


Рис. 6. Зависимость  $u_p$  от содержания ингибитора  $C_u$  для сланца (3) дисперсностью  $< 150$  мкм и концентрацией  $200 \text{ г/м}^3$  и полистирола дисперсностью  $150\text{—}300$  мкм и концентрацией  $120$  (1) и  $180 \text{ г/м}^3$  (2).

ра. Уже при 0,75% Ф114В2 пламя имело тенденцию к затуханию и распространялось, как видно из рис. 5, не по всей длине колонки. При концентрации фреона в 1% распространение пламени не наблюдалось; это значение было принято за минимальную огнегасящую концентрацию.

Влияние ингибирования на  $u_p$  для полистирола при концентрациях 120 и 180 г/м<sup>3</sup> приведены на рис. 6, 1, 2. Видно, что в этом случае огнегасящая концентрация фреона равна 0,75%.

Дальнейшие опыты показали, что с увеличением содержания твердой фазы условия ингибирования ухудшаются; так, например, при концентрации полистирола 400 г/м<sup>3</sup> в отдельных опытах ингибирование не осуществлялось даже при 5% ингибитора; этот факт трудности ингибирования богатых смесей известен также и для паровоздушных пламен.

Полученные результаты, качественно подтверждая предложенный радиационный механизм распространения пламени в аэродисперсных системах, показывают также принципиальную возможность и эффективность ингибирования этих пламен галоидуглеводородами. Количественные данные могут найти применение при расчете систем взрывоподавления.

*Поступила в редакцию  
31/X 1972*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Eng. Progr., 1964, 60, 4, 45—48.
2. И. М. Абдурагимов, Г. Я. Дрикер. ФГВ, 1969, 5, 1, 3.
3. А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. Н. Макеев. ФГВ, 1970, 6, 1.
4. J. Hartmann. Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 4, 752—758.
5. С. Л. Шагалова. Канд. дисс. ЦКТИ, 1953.
6. Г. М. Кассель, А. К. Дас Гупта, С. Гурусвами. В сб. «Вопросы горения», вып. 1. М., ИЛ, 1953, с. 264—273.
7. R. H. Essenling, J. Csaba IX-th Symposium (International) on Combustion, 1963.
8. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер и др. Третий Всес. симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногловка, 1971.
9. В. К. Чернышев. В сб. «Исследование процессов горения натуральных топлив». М.—Л., ГЭИ, 1948.
10. В. В. Недин, О. Д. Нейков и др. Взрывоопасность металлических порошков. Киев. «Наукова думка», 1971.
11. О. М. Тодес, А. К. Бондарева и др. Химич. промышл., 1967, 6, 5.
12. О. М. Тодес, Р. Б. Розенбаум. Докл. АН СССР, 1957, 115, 504.
13. Е. А. Боровченко. Тр. Ин-та энергет. АН БССР, вып. 3, 1957.
14. Б. Е. Неймарк. Изв. ВТИ, 1948, 4, 17—22; 1951, 10, 23—25.
15. П. Г. Демидов. Горение и свойства горючих веществ. М., Изд. МКХ РСФСР, 1962.
16. С. С. Толчинский. В сб. «Охрана труда и техника безопасности». М., НИИ ТЭХИМ, 1966.
17. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, Я. Г. Горбульский. Докл. АН СССР, 1972, 205, 5, 1083.
18. М. Г. Годжелло. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение. М., Изд. МКХ РСФСР, 1952.
19. T. H. Burgoyne, L. Cohen. Proc. Roy. Soc., 1954, A255, 1162, 357—392.