

Термодинамические функции индивидуальных веществ [2] аппроксимированы полиномами седьмого порядка, интегралы столкновений — полиномами четвертого и пятого порядков.

Поступила в редакцию
28/1 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. З. Хамидуллин. Тр. КИАИ, 1965, 88, 3.
2. Л. В. Гурвич, Г. А. Зачкурузов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
4. R. S. Brokaw. Report NASA, 1961, R—81.
5. R. A. Svehla. Report NASA, 1962, R—132.

УДК 536.46+662.311.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ МЕТАНА

*Т. А. Андреева, Р. С. Тюльпанов, В. В. Болдырев,
В. А. Бунев, В. М. Меламед, Р. П. Митрофанова
(Новосибирск)*

Специфическое свойство солей натрия и калия гасить пламена известно и широко используется в практике для тушения пожаров, предотвращения воспламенения рудничных газов, гашения дульного пламени на срезе при выстреле орудия. Различные исследователи ингибирования горения метано-воздушных смесей обнаружили [1, 2], что размеры частиц порошка и его физико-химическая природа — свойства, определяющие эффективность ингибитора. Такие параметры пламен, как скорость, температура и давление, сильно будут влиять на явление ингибирования [3]. Хотя исследователи использовали различную технику и имеются разногласия в оценке эффективности ингибиторов, попытка сравнения возможна. Сведения о промотирующих добавках очень ограничены.

По интенсивности воздействия на пламя различные порошкообразные материалы (при одной и той же концентрации добавки и дисперсности частиц) можно разделить на две группы: химические и термические. Действие последних (например, SiO_2 , SiO , MgCO_3) связано с тепловыми эффектами: скорость горения снижается за счет потерь тепла на нагревание частиц и отвода тепла излучением [2].

Действие же таких веществ, как KBr , K_2SO_4 , K_2CO_3 , не может быть объяснено потерями тепла на нагрев и разложение соли, так как было показано, что при введении этих довольно сложных ингибиторов температура пламени не менялась или слабо увеличивалась ($\sim 50^\circ\text{C}$) [4]. Решающим обстоятельством в данном случае является либо обрыв цепи основной химической реакции на продуктах разложения солей щелочных металлов [1, 3, 4], либо рекомбинации носителей цепи на поверхности частиц [2]. Единой точки зрения по вопросу о механизме дей-

ствия химических ингибиторов и тем более промотирующих добавок в настоящее время не существует.

Исследование механизма действия различных добавок на горение необходимо как для изыскания новых методов управления процессами горения углеводородных систем, так и для выяснения самого механизма химических процессов, развивающихся в пламени.

В настоящей работе рассматривается влияние некоторых органических и неорганических дисперсных веществ на нормальную скорость распространения пламени метана.

Экспериментальная установка и методика эксперимента

Влияние твердых добавок на скорость распространения пламени изучалось на установке (рис. 1), основной частью которой был стальной реактор сферической формы диаметром 160 мм. Реакционная смесь занималась в центре реактора конденсированной искрой. Расстояние между молибденовыми электродами диаметром 0,7 мм составляло 3 мм. Энергия заряженных конденсаторов составляла 3 дж при напряжении 6 кв. Материалы электродов, условия разряда выбирались на основе экспериментов по исследованию влияния материалов электродов, продолжительности разряда и напряжения на конденсаторах, обзор которых представлен в [5].

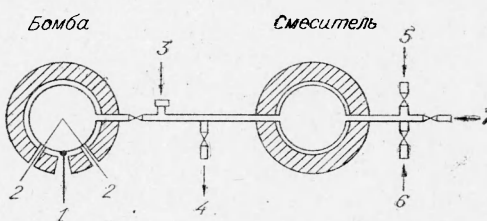


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.
1 — сигнал датчика давления к осциллографу;
2 — электроды; 3 — ввод порошкообразных добавок; 4 — к насосу; 5 — к манометру; 6 — воздух;
7 — CH_4 .

Изменение давления в процессе горения регистрировалось емкостным датчиком давления ИФМ-1, сигнал от которого фиксировался осциллографом Н-102.

В качестве топлива использовался 98%-ный природный метан. Как показал хроматографический анализ, главной примесью являлся азот, окислителем был воздух. Метано-воздушные смеси готовились в смесителе, объем которого равнялся объему реактора (2 л). Газообразные компоненты дозировались U-образным ртутным манометром. Добавками служили химически чистые, предварительно высушенные вещества: Fe_2O_3 , измельченный кварц, 2,4-диаминохлоргидрат, 3,3-диметоксибензидин. Размеры частиц определялись с помощью микроскопа, затем строилось весовое распределение по размерам частиц, из которого находилась доля частиц данного диаметра. Навеска твердой добавки (7 мг) вводилась в отвод трубопровода, расположенный перед реактором. Твердые частицы увлекались напускаемым газом и распылялись в реакторе. Время заполнения занимало 1 сек, время нахождения частиц во взвешенном состоянии при перепаде давления в 1 атм по опытам составляло ~ 8—10 сек.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Опыты по исследованию влияния добавок SiO_2 , Fe_2O_3 , хризоидина (2,4-диаминоазобензол, хлоргидрат), о-дианизидина (3,3-диметоксиазобензол) на нормальную скорость распространения пламени метано-воздушных смесей проводились по описанной выше методике при комнатной температуре и начальном давлении 1 ата. На основании записанных

осциллограмм изменения давления в реакторе рассчитывалась нормальная скорость. Расчеты проводились по формуле, полученной при определенных приближениях, выдвинутых Льюисом и Эльбе, для определения доли сгоревшего газа в реакторе постоянного объема [6]:

$$s_u = \frac{a}{3} \frac{\left(\frac{p_i}{p}\right)^{1/\gamma} \frac{dp}{dt}}{(p_e - p_i) \left[1 - \frac{p_e - p}{p_e - p_i} \left(\frac{p_i}{p}\right)^{1/\gamma}\right]^{2/3}}, \quad (1)$$

где s_u — нормальная скорость распространения пламени; p — текущее давление в реакторе; p_i — давление в реакторе до поджигания; p_e — конечное давление; γ — показатель адиабаты невоспламененной смеси; a — радиус реактора.

Нормальная скорость по кривой давление — время определялась на среднем участке. На начальном участке кривой трудно с достаточной точностью графически определить значение производной dp/dt , а в конце ее сказывается неадиабатичность процесса и после точки перегиба, которая имеется на этой кривой; значения d^2p/dt^2 будут отрицательны и результаты неверны. Учитывая это, были проведены расчеты нормальных скорости распространения пламени при различных фиксированных значениях давлений (взятых на кривой изменения давления): 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 *ата*.

В качестве стандартной добавки использовалась двуокись кремния (измельченный кварц, $10 < d < 100 \mu k$). Известно, что SiO_2 не разлагается при температуре пламени, имеет слабый рекомбинационный эффект и лишь незначительно может снижать максимальную температуру горения за счет нагревания частиц и отвода тепла излучением.

В ряде экспериментальных работ было отмечено некоторое снижение скорости распространения пламени при введении дисперсной, сильно измельченной добавки SiO_2 . Однако, как показали эксперименты, приведенные в настоящей работе, при размерах частиц кварца более 10 *мк* заметного влияния на нормальную скорость эта добавка не оказывает (табл. 1). Следовательно, для органических дисперсных добавок, имею-

Таблица 1

Отношение $\frac{S'_u}{S_u}$ при давлении 2,5 *ата*

Концентрация, мг	Добавка	CH ₄ , об. %				
		6,5	7,5	9,5	12,5	13,5
3,5	Хризоидин	1,11	1,09	1,035	1	1
3,5	o-Дианизидин	—	1,13	1,02	1,15	—
3,5	Fe ₂ O ₃	—	1,11	0,99	1,22	—
3,5	SiO ₂	1,01	1,03	—	1,03	—
7,0	SiO ₂	0,95	—	—	1	—

Примечание: S'_u — нормальная скорость распространения пламени смеси, содержащей добавку; S_u — нормальная скорость для той же смеси без добавки.

щих более низкий коэффициент теплопроводности, указанными выше физическими эффектами воздействия на пламя можно пренебречь.

Рассчитанные значения нормальной скорости распространения пламени метано-воздушных смесей без добавок и с добавками приведены на рис. 2, 4, 3. Каждая точка этих рисунков получена в результате осред-

нения значений скорости 3—7 опытов. Разброс этих значений составлял 2,5—8%.

Из рис. 2, 4 видно, что при введении Fe_2O_3 скорость распространения пламени увеличивалась. Возможно, Fe_2O_3 катализирует гетерогенную реакцию окисления метана и его воздействие значительнее на пламя богатой смеси. Например, при давлении 2,5 *ата* добавки Fe_2O_3 в 3,5 *мг/л* увеличили нормальную скорость распространения пламени бедной смеси в 1,11 раза, а богатой смеси в 1,22 раза. Конечно, действие каталитической добавки на скорость горения более слабое, чем действие катализаторов на скорость химической реакции. При высокой температуре, развивающейся в пламенах (1500—2000°C), определяющим фактором является температура, и чем она выше, тем труднее влиять на скорость реакции. Вероятно, поэтому Fe_2O_3 не оказывает влияния на скорость распространения пламени стехиометрической смеси, имеющей температуру $\sim 2000^\circ\text{C}$ (см. рис. 3).

Как показали расчеты, органические добавки оказывают заметное влияние на горение метано-воздушных смесей (см. табл. 1). Однако их действие различно; так, хризоидин (I) ускоряет процесс горения только бедных смесей, *о*-дианизидин (II) увеличивает скорость горения бедных и богатых смесей (см. рис. 2, 4). Известно, что обе добавки — вещества, имеющие низкую температуру плавления (I имеет $t_{\text{пл}}=110^\circ\text{C}$, II имеет $t_{\text{пл}}=137^\circ\text{C}$) и разложения $\sim 200^\circ\text{C}$. Поэтому можно предположить, что они разлагаются при температуре пламени с выделением продуктов, способных зарождать цепи основной реакции горения, при условии, если частицы успевают прогреться за время пребывания (τ) в зоне пламени. Время пребывания частиц в зоне ламинарного пламени оценивалось теоретически в соответствии с тепловой теорией Я. Б. Зельдовича и составляло $3 \cdot 10^{-5}$ *сек* для смесей, содержащих 7,5% CH_4 , и $7 \cdot 10^{-6}$ *сек* для стехиометрии.

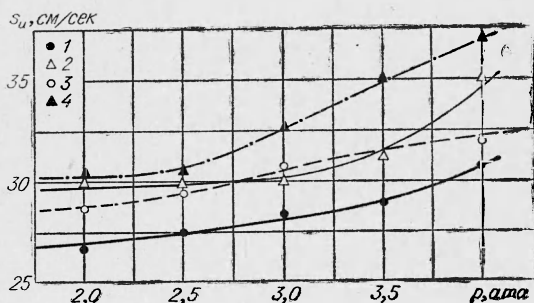


Рис. 2. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от давления в смесях 7,5% CH_4 (1) с добавками Fe_2O_3 (2), хризоидина (3) и *о*-дианизидина (4).

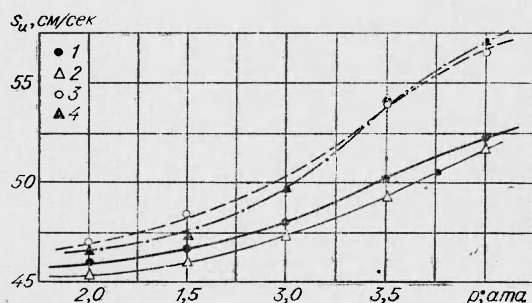


Рис. 3. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от давления в смесях 9,5% CH_4 (1) с добавками Fe_2O_3 (2), хризоидина (3) и *о*-дианизидина (4).

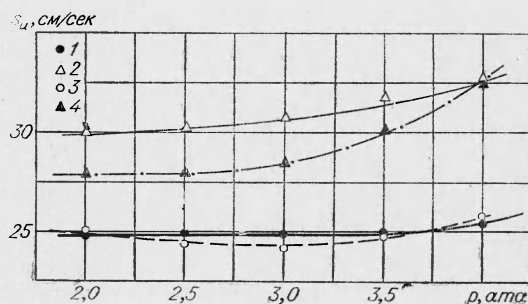


Рис. 4. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от давления в смесях 12,5% CH_4 (1) с добавками Fe_2O_3 (2), хризоидина (3) и *о*-дианизидина (4).

Задача о прогреве частиц сложна, поэтому возможна лишь приближенная оценка. Неиспаряющаяся частица порошка принималась за шар с известным начальным распределением температуры на поверхности $t_n(t) = f(t)$ (граничное условие 1-го рода). Без учета действительного профиля температур предполагалось, что в начальный момент времени поверхность частицы мгновенно нагревалась от t_0 до максимальной теоретической температуры пламени $\sim 1640^\circ\text{C}$ для 7,5% CH_4 , 1700°C для 12,5% CH_4 и 1970°C для 9,5% CH_4 , и определялась температура центра.

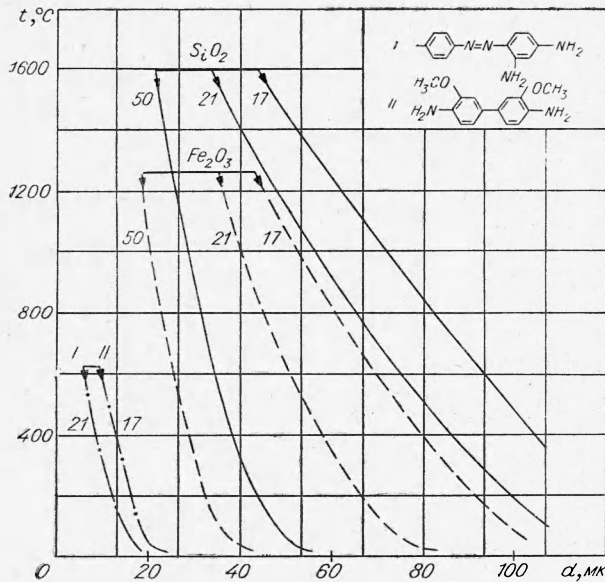
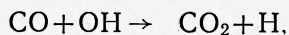
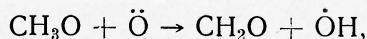
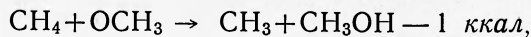


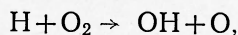
Рис. 5. Зависимость температуры центра частиц различных добавок, достигнутой за время прохождения через пламя, от диаметра. Цифры у кривых — значения нормальных скоростей, см/сек.

Расчет, проведенный по А. В. Лыкову [7], показал, что органические добавки не прогреваются в пламени стехиометрической смеси, следовательно, и не должны оказывать влияния на процесс распространения пламени, что и наблюдалось на опыте. Увеличение скорости не превышало разброса данных значений нормальной скорости для незапыленных метано-воздушных смесей. В пламени же бедных и богатых смесей прогреваются до температуры $>200^\circ\text{C}$ только частицы с диаметром $<16 \text{ мк}$, их доля от общего количества составляла $>0,1$ ($0,35 \text{ мг/л}$) (рис. 5). Эта незначительная добавка заметно увеличивала скорость распространения пламени ($\sim 10\%$).

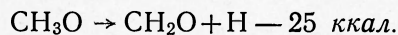
Была сделана попытка объяснить влияние органических добавок на горение метана, механизм окисления которого изучался довольно широко [8—11]. Предполагалось, что 3,3-диметоксибензидин является поставщиком довольно активных метоксильных радикалов, которые и ускоряют процесс окисления CH_4 , например по реакциям



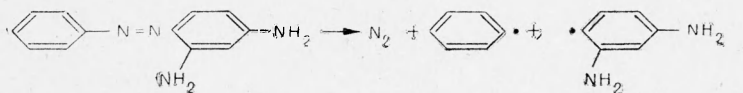
которые способствуют протеканию реакции разветвления



принятой для высокотемпературного окисления метана. Распад метоксильного радикала при высоких температурах хотя и возможен, но значительно эндотермичен;



Наблюдения под микроскопом с нагревательным столиком показали, что хризоидин при 200°C быстро разлагается через образование жидкого продукта и выделение большого количества бурого газа. Разложение сопровождается выделением тепла и потерей ~30% веса и связано, по-видимому, с отщеплением азогруппы, так как такой путь распада характерен для ароматических азосоединений вообще [13]. Методом масс-спектрологии, действительно, было обнаружено в продуктах распада хризоидина большое количество азота. Отсюда разложение хризоидина в пламени можно написать по реакции



Для выяснения характера поведения хризоидина в пламени необходимо рассчитать константу скорости его разложения при $t \approx 2000^\circ\text{K}$ и время полураспада. С этой целью были поставлены опыты по термическому разложению хризоидина на кинетической весовой установке с автоматической регистрацией убыли веса при различных температурах (рис. 6).

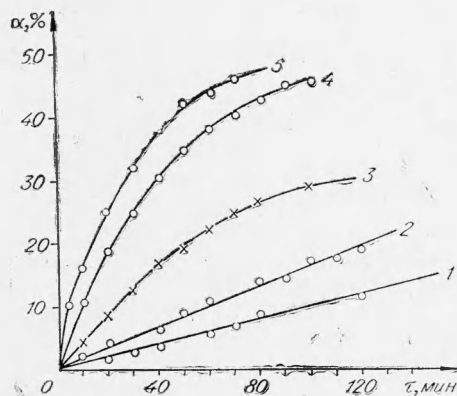


Рис. 6. Кинетические кривые разложения хризоидина при температурах ($^\circ\text{C}$): 1 — 180; 2 — 190; 3 — 200; 4 — 207; 5 — 215.

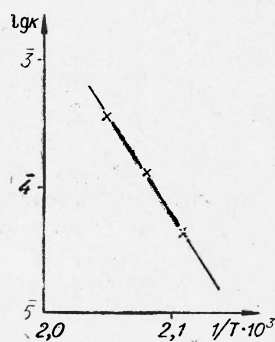


Рис. 7. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для хризоидина.

Определив константы скорости разложения при этих температурах, находим энергию активации по тангенсу угла наклона прямой, изображающей зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рис. 7): $E = 4,57 |\text{tg } \alpha| = 7134 \text{ кал/г}\cdot\text{моль}$. Затем, исходя из уравнения Аррениуса, определяем константу скорости разложения хризоидина и время полураспада при $T = 2000^\circ\text{K}$ ($\tau = \frac{1}{K} = \frac{1}{3,09 \cdot 10^{21} \text{ сек}^{-1}} = 3,33 \cdot 10^{-22} \text{ сек}$). Поскольку τ очень мало, прогревые до 40°C частицы хризоидина успевают разложиться в пламени за время пребывания в нем порядка 10^{-5} сек . Образовавшиеся радикалы взаимодействуют, например, с CH_4 ($\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3$ — 2 ккал) и ускоряют реакцию окисления метана, но менее значительно, чем метоксильный радикал. С этим эффектом будет конкурировать замедляющий эффект, так как по (N=N)-связи может происходить гибель радикалов основной цепи.

В бедных смесях может происходить дальнейшее окисление продуктов разложения, и за счет этого увеличится скорость распространения

пламени. В богатых смесях этот вклад незначителен. Возможно, в случае богатых смесей сумма этих трех эффектов равна нулю, и поэтому в присутствии хризоидина не наблюдалось изменения скорости (рис. 4).

В теории ламинарного пламени, развитой Я. Б. Зельдовичем, существует определенная функциональная связь между суммарными кинетическими константами и скоростью распространения. По этой теории скорость распространения пламени можно выразить следующим образом:

$$s_u = \sqrt{\frac{a}{\tau_m} F}, \quad (2)$$

где a — коэффициент температуропроводности; τ_m — время реакции при максимальной температуре T_{\max} ; F — некоторая функция, численное значение которой определяется конкретным видом кинетики химических реакций горения; F — слабо меняющаяся функция от $E_{\text{сум}}$ и T_{\max} по сравнению с τ_m . В первом приближении ее можно считать константой [12]. Полагая, что в присутствии добавки a практически не меняется, для отношения скоростей распространения пламени с дисперсной добавкой и без нее имеем:

$$\frac{s'_u}{s_u} \approx \sqrt{\frac{\omega'}{\omega}}, \quad (3)$$

где ω — скорость химической реакции при максимальной температуре пламени.

При расчете ω использовалась схема Н. Н. Семенова [8], а для условий пламени она должна быть дополнена реакциями, учитывающими выгорание СО. Расчет высокотемпературной схемы — слишком сложная математическая задача, и эти реакции нами не учитывались.

Найденное в [6] выражение для максимальной скорости окисления CH_4 имеет следующий вид:

$$\omega = - \frac{d\text{CH}_4}{dt} = K (\text{CH}_4)^2 (\text{O}_2) e^{-\frac{46000}{RT}}. \quad (4)$$

Учитывая реакции $\text{OCH}_3 + \text{CH}_4 \xrightarrow{K'} \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} - 1 \text{ ккал}$ или $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_4 \xrightarrow{K''} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3 - 2 \text{ ккал}$, используя метод квазистационарных концентраций для всех радикалов, можно найти скорости окисления метана (ω') в присутствии добавок. Энергия активации для этих реакций была найдена из тепловых эффектов, стерический фактор принимался равным 10^{-1} .

Для отношения скоростей реакции были получены следующие выражения:

в присутствии *o*-дианизидина

$$\frac{\omega'}{\omega} = 1 + 20 e^{\frac{28300}{RT}} \frac{[\text{CH}_3\text{O}]}{[\text{O}_2]}, \quad (5)$$

в присутствии хризоидина

$$\frac{\omega'}{\omega} = 1 + 20 e^{\frac{27600}{RT}} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5]}{[\text{O}_2]}. \quad (6)$$

При расчете концентрации радикалов CH_3O и C_6H_5 во внимание принималась только доля прогоревших частиц ($0,35 \text{ мг/л}$). Численные значения отношений $\frac{w'}{w}$ и $\sqrt{\frac{w'}{w}}$ приведены в табл. 2, откуда видно, что хризозин менее эффективен, чем *o*-дианизидин, и увеличение скорости меньше в случае богатых смесей, что правильно отражает тенденции изменения и согласуется с выводами, полученными из экспериментов.

Таблица 2

Расчетные значения s'_u/s_u

CH ₄ , об. %	W'/W		s' _u /s _u		t ⁰ _{max.} C
	I	II	I	II	
7,5	10	11,2	3,2	3,3	1640
12,5	8,3	8,6	2,88	2,94	1700

Примечание: I—хризозин, II—*o*-дианизидин.

Приведенные эксперименты и расчетный анализ показывают, что уже сравнительно небольшие добавки указанных веществ, составляющие $0,35 \text{ мг/л}$, могут весьма заметно увеличить скорость распространения пламени в метано-воздушных смесях.

В заключение авторы выражают признательность П. Ф. Екимову, Д. Г. Черных и В. М. Хачатурян за помощь в проведении экспериментов.

Поступила в редакцию
7/V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Rosser, a. o. Combustion and flame, 1963, 7, 2, 107.
2. Dervitte, G. Vreboch, A. von Tiggelen Combustion and flame, 1964, 8, 4, 257.
3. P. Zaffitte, R. Delbourgo. Combouriev, Combustion and flame, 1965, 9, 4, 357.
4. R. Friedman, G. B. Levy. Combustion and flame, 1963, 7, 2, 195.
5. Основы горения углеводородных топлив. М., ИЛ, 1960.
6. V. Lewis, J. von Elbe. Combustion flame and explosion of gases. N. Y.—Ld. 1961.
7. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высш. школа», 1967.
8. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. R. M. Fritrom. 9-th Symposium on Combustion, 1963, p. 560.
10. G. Dixon—Lewis, A. Williams. 11-th Symposium on Combustion, 1968, p. 951.
11. Ф. А. Букман. Химия высоких энергий. 1968, 2, 5, 395—402.
12. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967.
13. К. Д. Неницеску. Органическая химия, т. 1. М., ИЛ. 1963.