

ОБ ИНГИБИРОВАНИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ АЭРОВЗВЕСЕЙ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

А. Б. Рыжик, В. С. Махин

(Ленинград)

Проблеме использования ингибиторов в качестве средства борьбы со взрывами угольной пыли уже давно уделяется серьезное внимание, однако соотношение между каталитическим и тепловым механизмами пламегашения до сих пор не выяснено. Вместе с тем установление взаимосвязи между этими механизмами в значительной мере способствовало бы рациональному подбору пламегасящих рецептур.

С целью анализа особенностей процесса ингибирования в настоящей работе предпринята попытка оценки влияния различных индивидуальных и промотированных пламегасителей на температурный предел и задержку воспламенения угольной пыли марки «Ж».

Экспериментальная часть работы выполнена в вертикальной трубчатой печи с равномерно обогреваемой реакционной камерой, имеющей длину 0,53 и диаметр 0,053 м. Аэровзвесь заданной концентрации создавалась инжектированием навески образца через расширяющееся сопло, смонтированное в верхней части печи. Индукционные задержки определялись фотоэлектрическим методом как интервал времени между моментами инжекции и воспламенения пыли. Подробное описание методик и результаты газодинамических исследований процесса образования взвеси приведены в [1, 2].

Размер частиц пыли не превышал $8 \cdot 10^{-5}$ м, а ингибиторов — $4 \cdot 10^{-5}$ м. Для краткой характеристики распределений внутри фракций использовался среднеобъемный диаметр [3], устанавливаемый на основании статического фотомикроскопического анализа. Величина этого диаметра для пыли и пламегасителей составляла соответственно $4,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,48 \cdot 10^{-5} \div 1,67 \cdot 10^{-5}$ м. Угольная пыль тщательно перемешивалась с добавками, причем величина распыляемой навески подбиралась такой, чтобы концентрация горючего во всех опытах была постоянной ($0,330 \text{ кг/м}^3$).

В результате экспериментов установлен различный характер зависимости предела воспламенения T_0 от концентрации N пламегасителя; это различие состоит в появлении излома на кривых (рис. 1), относящихся к каталитически активным добавкам. С уменьшением активности

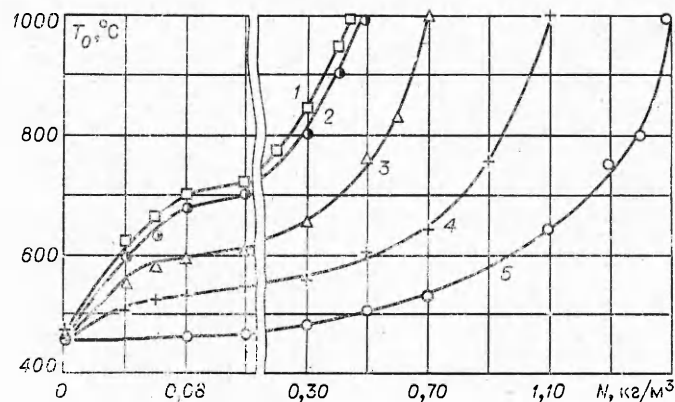


Рис. 1. Критические условия воспламенения ингибированной аэровзвеси угольной пыли.

1 — сплав NaCl : MgF₂ — 98 : 2; 2 — сплав NaCl : KOH — 99 : 1; 3 — сплав KCl : NaCl : FeCl₂ — 55 : 44,8 : 0,2; 4 — NaCl; 5 — SiO₂.

ингибитора излом смещается в область низких концентраций и в предельном случае (отсутствие активности) — вообще исчезает.

Физическая трактовка полученных результатов заключается в следующем. Согласно газофазной модели воспламенения угольной пыли, взрывная реакция вначале развивается в образующейся смеси продуктов газификации (в основном метана [4]) с воздухом. При давлении, близком к атмосферному, воспламенение метано-воздушной смеси имеет цепочно-тепловой характер, т. е. представляет собой сочетание теплового взрыва со специальным механизмом разветвлений (вырожденные разветвления), который сам по себе не может привести к цепному воспламенению [5]. Согласно [5], переход вырожденного взрыва в обычный становится возможным только при одновременном соблюдении цепного и теплового условий, т. е. при нарушении теплового равновесия в момент достижения максимальной скорости реакции. С этих позиций может быть также установлена роль кинетического (гетерогенный отрицательный катализ) и теплового торможения в процессе воспламенения угольной пыли.

Исследуем вначале кинетические условия воспламенения смеси частиц горючего и инертного материалов. Аналогично [6, 7] будем рассматривать взвесь как сплошную среду с различными температурами частиц и газа. Благодаря экзотермической реакции частицы горючего, имеющие температуру T_k , являются источником тепла, которое расходуется на нагрев газа и инертных частиц до температуры соответственно T_r и T_n . Для получения критических условий к уравнению, описывающему теплообмен между частицами горючего и газом [6, 7]

$$m_k c_k \cdot dT_k/dt = Q(T_k) - \alpha_k \sigma_k (T_k - T_r), \quad (1)$$

необходимо присоединить еще уравнение, отличающееся от использованного в [6, 7] наличием члена, учитывающего нагрев инертных частиц газом,

$$M c_r \cdot dT_r/dt = \alpha_k \sigma_k R_k (T_k - T_r) - \alpha S (T_r - T_0) - \alpha_n \sigma_n B (T_r - T_n), \quad (2)$$

где m_k , M — масса частицы горючего и газа; c_k , c_r — теплоемкость частиц горючего и газа; t — время; $Q(T_k)$ — тепловыделение за счет химической реакции; α_k , α , α_n — коэффициент теплоотдачи от частицы горючего к газу и от газа к стенке и инертной частице; S , σ_k , σ_n — площадь поверхности стенок, частицы горючего и инертного вещества; B_k , B — число частиц горючего и инертного вещества.

Различие между T_r и T_n зависит от величины параметра z , определяющего отношение характерного времени теплообмена инертной частицы с газом t_n ко времени ее прогрева до воспламенения взвеси — периоду индукции τ

$$z = t_n/\tau; \quad t_n = r_n^2 c_n \rho_n / 3 \lambda_r, \quad (3)$$

где r_n — радиус инертной частицы; λ_r — теплопроводность газа; c_n , ρ_n — теплоемкость и плотность инертной частицы.

В соответствии с [8]

$$T_r - T_n \approx z (T_n - T_0)$$

или после очевидных преобразований с учетом (3)

$$T_r - T_n \approx (T_r - T_0) / (\tau/t_n + 1). \quad (4)$$

Стационарные решения системы (1), (2) с использованием (4) приводят к новому выражению для параметра

$$A = \frac{\alpha_k \sigma_k B_k}{\alpha_n \sigma_n B / (\tau/t_n + 1) + \alpha S} \approx \frac{\alpha_k \sigma_k N_k}{m_r \alpha_n \sigma_n N / m_n (\tau/t_n + 1) + m_r \alpha / L} \quad (5)$$

в уравнении для эффективного коэффициента теплоотдачи

$$\alpha_{\text{эфф}} = \alpha_{\text{к}} / (1 + A), \quad (6)$$

где $N_{\text{к}}$ — массовая концентрация горючего; $m_{\text{н}}$ — масса инертной частицы; D — диаметр реакционной камеры.

Согласно [7], из-за сильной зависимости от параметра Семенова и длительность квазистационарного режима, составляющая основную часть периода индукции взвеси, возрастает с относительной массовой концентрацией горючего и, следовательно, сокращается с ростом N . Таким образом, из анализа (5) следует, что A оказывается убывающей функцией N . Отметим, что при отсутствии инертных частиц ($N=0$) уравнение (3) совпадает с выражением для A , полученным в [6].

При записи критических условий воспламенения взвеси воспользуемся параметром Франк-Каменецкого для одиночной частицы, однако, согласно [6], обычный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\text{к}}$ заменим на $\alpha_{\text{эфф}}$:

$$\delta = \frac{E_{\text{эфф}} q K}{RT_0^2 \alpha_{\text{эфф}} \sigma_{\text{к}}} \exp(-E_{\text{эфф}}/RT_0), \quad (7)$$

где $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации; q — тепловой эффект реакции; K — коэффициент, учитывающий характер реакции; R — газовая постоянная.

Подставляя (5) и (6) в (7) и пренебрегая влиянием температуры, стоящей перед экспонентом, в сравнении с экспоненциальным множителем на величину первой части (7), получим для системы с постоянными свойствами среды и частиц

$$T_0 \sim \left\{ \text{const} + \ln \left[1 + \frac{\alpha_{\text{к}} \sigma_{\text{к}} N_{\text{г}}}{m_{\text{к}} \alpha_{\text{н}} \sigma_{\text{н}} N / m_{\text{н}} (\tau/t_{\text{н}} + 1) + m_{\text{к}} \alpha / L} \right] \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Таким образом, выражение (8) описывает смещение предела воспламенения взвеси только под влиянием теплового торможения, обусловленного разбавлением системы инертными частицами.

Рассмотрим теперь тормозящее действие частиц, которое не связано с тепловой природой. Будем считать, что в среде, содержащей каталитически активные твердые частицы («распределенную стенку»), гибель активных центров, начиная с некоторой температуры $T > T_{\text{в}}$, осуществляется в основном на частицах и обрывом цепей в объеме можно пренебречь. Непосредственно это следует из существования в отсутствие стенки критической температуры $T_{\text{в}}$, начиная с которой реакция перестает быть стационарной и обрыв в объеме уже практически не оказывает никакого влияния на ее скорость [5].

Когда вероятность ϵ рекомбинации атома или радикала при его ударе о стенку мала, реакция обрыва цепей протекает в кинетической области и ее скорость сильно зависит от материала и состояния стенки. Величина соответствующего безразмерного критерия в этих условиях обычно меньше единицы:

$$\epsilon l / \lambda < 1, \quad (9)$$

и выражение для константы скорости обрыва k имеет вид

$$k \sim \epsilon N; \quad \epsilon = \epsilon_0 \exp(-E_{\text{ст}}/RT), \quad (10)$$

где l , λ — соответственно размер сосуда (в нашем случае расстояние между частицами ингибитора) и длина свободного пробега радикала; $E_{\text{ст}}$ — энергия активации процесса рекомбинации.

Строгий расчет критерия (9) применительно к условиям эксперимента не может быть выполнен из-за известного упрощения механизма воспламенения взвеси и отсутствия надежных значений ϵ , относящихся к радикалу ОН — ведущему активному центру реакции окисления мета-

на [4]. Ориентировочная оценка дает значение ~ 1 ($l=10^{-4}$ м; $\lambda_{\text{он}}=10^{-7}$; $\epsilon_{\text{он}}=10^{-3}$ [9]), и поскольку, согласно [9], диффузионный режим возникает только при $\epsilon l/\lambda > 50$, использование выражения для k в виде (10) является оправданным.

Выражая константу скорости разветвления цепи как $f=f_0 \exp(-E_p/RT)$ [5] и учитывая, что при $T > T_c$ условие перехода реакции к нестационарным скоростям определяется равенством $f=k$, можно получить зависимость критической температуры T_c от природы и концентрации пламегасителя в явном виде:

$$T_c \sim (E_p - E_{\text{ст}}) / (\text{const} - \ln N \epsilon_0), \quad (11)$$

где E_p — энергия активации реакции разветвления.

Из анализа (11) видно, что только каталитически активные добавки ($\epsilon_0 \neq 0$) могут приводить к смещению цепного условия. Они вызывают также и возрастание предела воспламенения по чисто тепловому механизму (8) и, таким образом, оказывают на предел как бы суммарное действие. С формальной точки зрения эффект таких добавок эквивалентен увеличению $E_{\text{эфф}}$ в (8), поскольку, согласно [5], повышение T_c вызывает отклонение от закона Аррениуса, принятого при выводе (8).

Важно отметить, что в силу экспоненциального характера зависимости $N(T_c)$ рост T_c практически оказывается ограниченным, поскольку, начиная с определенных значений, повышение T_c на незначительную величину ΔT достигается за счет большого увеличения N . Так, при $E_p=66000$ кал/моль [10], $E_{\text{ст}}=6100$ кал/моль [10], $T_c=800$ К и $\Delta T=100$ К величина N возрастает в 64 раза.

Таким образом, чрезмерное увеличение концентрации ингибитора в каталитическом отношении оказывается неэффективным. В эксперименте это соответствует появлению излома на кривых (см. рис. 1). Пользуясь (11), можно также показать, что при ослаблении каталитических свойств ($\epsilon_0 \rightarrow 0$) должно происходить смещение излома в область малых N .

Из анализа рис. 1 следует, что эффективность пламегасителей повышается по ряду: SiO_2 ; NaCl ; сплав $\text{KCl}:\text{NaCl}:\text{FeCl}_2 - 55:44,8:0,2$; сплав $\text{NaCl}:\text{KOH} - 99:1$; сплав $\text{NaCl}:\text{MgF}_2 - 98:2$.

Для подтверждения справедливости этого ряда измерялись задержки воспламенения (рис. 2) в системах с постоянной концентрацией пыли и пламегасителя (0,330 и 0,220 кг/м³ соответственно). Обработка результатов, приведенных на рис. 2, показывает, что зависимость периода индукции от температуры с точностью не хуже 5% аппроксимируется уравнением

$$\tau = k_t \exp(D/T), \quad (12)$$

где $D=U/R$ — температурный коэффициент; U — величина, близкая по смыслу к $E_{\text{эфф}}$.

Из опытов следует, что приведенный выше ряд может быть также

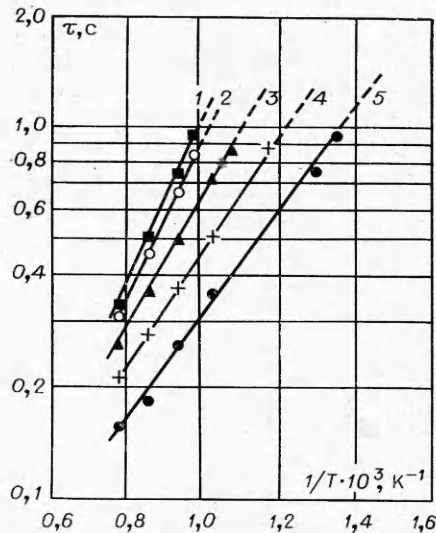


Рис. 2. Температурная зависимость задержки воспламенения ингибированной взвеси угольной пыли.

1 — сплав $\text{NaCl}:\text{MgF}_2 - 98:2$; 2 — сплав $\text{NaCl}:\text{KOH} - 99:1$; 3 — сплав $\text{KCl}:\text{NaCl}:\text{FeCl}_2 - 55:44,8:0,2$; 4 — NaCl ; 5 — SiO_2 .

Величина физических констант в уравнении (12)

индивидуальные вещества	Пламегаситель		D, К	$k_t \cdot 10^{-3}, c$
	промотированные катализаторы			
SiO ₂	—		3700	7,40
NaCl	—		4000	8,30
—	KCl : NaCl : FeCl ₂ — 55 : 44,8 : 0,2		4400	7,80
—	NaCl : KOH — 99 : 1		5450	4,08
—	NaCl : MgF ₂ — 92 : 2		5700	3,68

получен, если эффективность пламегасящего действия солей характеризовать температурным коэффициентом, величина которого действительно возрастает с активностью ингибитора (см. таблицу).

В заключение отметим, что использование предэкспонента k_t в качестве критерия активности солей [11] в общем случае — пересечение кривых $\tau(1/T)$ — не совсем оправдано, так как при реальных температурах величина τ определяется углом наклона кривых.

Поступила в редакцию
22/XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Рыжик, Б. С. Лимонов, В. С. Махин.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 12. Киев — Одесса, «Вища школа», 1975.
2. А. Б. Рыжик, В. С. Махин, Б. С. Лимонов.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 15. Киев — Одесса, «Вища школа», 1977.
3. П. Ф. Похил и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
4. Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов. Промышленные взрывчатые вещества. М., «Недра», 1973.
5. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
6. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1969, 5, 1, 129.
7. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1, 3.
8. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1, 144.
9. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
10. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
11. Л. В. Дубнов. Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности. М.—Л., Углетехиздат, 1953.

ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТЯЩЕГОСЯ ПЛАМЕНИ ПО ДАВЛЕНИЮ

И. М. Гололобов, Э. А. Грановский

(Северодонецк)

Для пламен, распространяющихся в газовых смесях и образующих сажу, характерны значительные радиационные теплотери. В работах [1—3] на примере пламени распада ацетиленов исследована зависимость радиационных потерь от давления. Увеличение доли потерь излучением при уменьшении давления приводит к существованию предела распространения пламени по давлению. В дальнейшем удалось показать [4], что