

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Головичев, В. И. Димитров, Р. И. Солоухин. ФГВ, 1973, 9, 1.
2. R. Edelman, L. Spadaccini. AIAA paper, 1969, N 69—338.
3. J. Richmond. Twelfth Symposium (International) on Combustion, Poitiers, 1969, p. 1135.
4. F. Billig, G. Dugger. Twelfth Symposium (International) on Combustion, Poitiers, 1969, p. 1125.
5. В. М. Хайлов. Теплофизика высоких температур, 1968, 6, 5.
6. О. Н. Кацкова, А. Н. Крайко. ПМТФ, 1963, 4.
7. В. Н. Камзолов, У. Г. Пирумов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1966, 6.
8. A. Ferry, RAS, 1964, 68, 645.
9. E. M. Bullwittch, T. M. Sugden. Proc. of the Royal Soc., 1964, Ser. A, 1369.

УДК 661.715.342

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*Г. В. Щемелев, В. У. Шевчук, М. П. Мулява, Ф. Б. Моин
(Борислав)*

В технологической схеме получения ацетилена и других важных продуктов при неполном горении метана предусматривается предварительный раздельный подогрев исходных веществ — метана и кислорода, улучшающий тепловой баланс и благоприятствующий протеканию процесса. Быстрое смешение газов происходит при 600—700°С; повышению температуры подогрева препятствует возможность возникновения самовоспламенения в смесителе.

Вскрытию причин возникновения и характера протекания самовоспламенения смесей метана с кислородом посвящен целый ряд работ, обобщенных в монографиях [1—5]. Однако процесс изучался, как правило, в условиях, недостаточно близких к промышленным, поэтому полученные данные не позволяют выяснить важные вопросы в практике получения ацетилена окислительным пиролизом метана. Возникла необходимость изучить процесс самовоспламенения метано-кислородных смесей при атмосферном давлении в широком диапазоне концентраций, особенно в области богатых горючим смесей. Самовоспламенение смесей метана с кислородом — сложный цепочно-тепловой процесс, существенное влияние на который могут оказывать размеры реакционного сосуда и состояние стенок, наличие во взрывной смеси разных примесей и значительных конвективных токов. Выяснению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

Методика экспериментов. Температура воспламенения предварительно перемешанных метано-кислородных смесей определялась методом впуска в нагретый вакуумированный сосуд по методике, описанной в работе [6]. Реакционные сосуды изготовлялись из нержавеющей стали марки 1X18N10T с внутренним диаметром 25, 50, 74, 104 и 144 мм и длиной 330 мм, а также из кварца диаметром 50 мм той же длины. Положение концентрационных границ зажигания искрой зависит от многих факторов (температуры смеси, давления, мощности источника поджигания границ и др.). Поэтому было необходимо найти положение верхней границы зажигания искрой при температуре 400—700°С в условиях, подоб-

ных условиям определения температуры самовоспламенения, т. е. в горизонтально расположенных реакционных сосудах (диаметром 144 и 50 мм и длиной 330 мм). Сосуды снабжались автомобильной свечой с удлиненными электродами для поджигания смеси в центре реакционного пространства. Напряжение на свечу подавалось непосредственно после запуска смеси, в момент достижения атмосферного давления в реакторе. Воспламенением от искры считался момент, когда после подачи напряжения на свечу происходил резкий подъем давления в сосуде.

Наличие самовоспламенения фиксировалось при помощи самопишущего манометра, либо визуально через смотровое окошко по разрыву или резкому расширению резинового баллончика. Для определения влияния свободной конвекции на температуру самовоспламенения сосуд диаметром 144 мм снабжался трехлопастным пропеллером с приводом.

Продолжительность индукционных периодов самовоспламенения доходила до нескольких десятков секунд, поэтому для их определения с достаточной точностью применялись самопишущий манометр со скоростью вращения диска 2 об/мин и секундомер с ценой деления 0,2 с. Для приготовления смеси применялись газы следующего состава — технический кислород с содержанием азота до 0,7 об. % и природный газ Хидновичского месторождения с максимальным содержанием примесей: этана — 0,16 об. %; пропана — 0,06 об. %; изобутана — 0,01 об. %; *n*-бутана — 0,01 об. %; азота — до 1 об. %; следы кислорода и двуокиси углерода.

Результаты экспериментов. При температуре 460—470°С в стальном реакционном сосуде диаметром 144 мм после некоторого индукционного периода в центральной части реактора заметно голубое свечение богатых метано-кислородных смесей. С повышением температуры увеличивается его яркость и уменьшается продолжительность.

При $t \sim 500^\circ\text{C}$ и выше яркая голубая вспышка переходит в желтое свечение. Появление голубого свечения и соответствующий переход в желтое пламя в сосудах диаметром 50 и 25 мм наблюдаются при значительно более высоких температурах.

Кривые зависимости предельной температуры самовоспламенения от состава метано-кислородных смесей для различных диаметров реакционных сосудов из нержавеющей стали показаны на рис. 1. Они имеют *U*-образную форму с минимальным значением температуры самовоспламенения вблизи стехиометрического состава. Верхняя граница зажигания искрой имеет линейную зависимость от температуры и не зависит от применяемого диаметра сосуда. Мощность искры при определении подбиралась такой, что с ее увеличением положение границы не менялось. Следует особо отметить, что при $t > 500^\circ\text{C}$ концентрационные границы самовоспламенения значительно шире границ зажигания искрой. Смеси с содержанием кислорода менее 37 об. % искрой не поджигаются, однако после некоторого индукционного периода происходит их самовоспламенение. Это свидетельствует о том, что в отличие от поджигания искрой самовоспламенение не лимитируется скоростью распространения пламени от источника воспламенения, а смесь самовоспламеняется после предшествующих сравнительно медленных процессов в значительной части или во всем реакционном объеме одновременно.

Процесс самовоспламенения метано-кислородных смесей происходит в несколько стадий: вначале нет заметных проявлений реакции, затем появляется голубое свечение (вспышка), которое может перейти в одну или несколько вспышек желтого пламени при концентрации кислорода в смеси более 35 об. %. Специальная серия опытов была поставлена для изучения влияния состояния стенки реакционного сосуда на предельную температуру самовоспламенения. Кварцевый и металлические сосуды покрывались различными солями и B_2O_3 . Результаты опытов представлены на рис. 2.

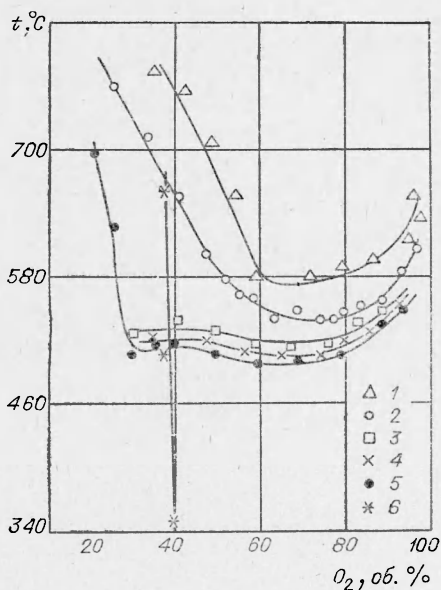


Рис. 1. Зависимость температуры самовоспламенения метано-кислородных смесей от состава и от диаметра реакционного сосуда.

Диаметры сосудов, мм: 1—2,5; 2—50; 3—74; 4—104; 5—144; 6—границы зажигания искрой.

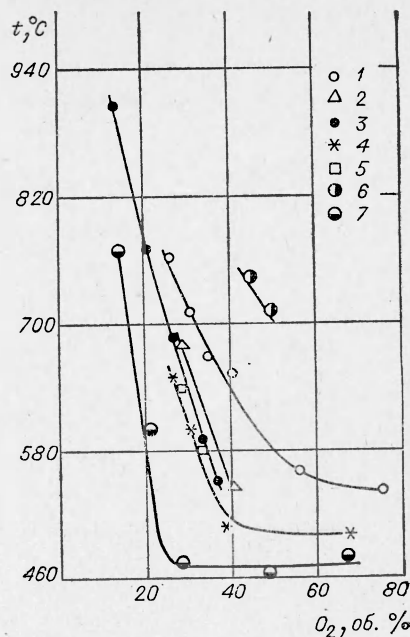


Рис. 2. Влияние материала и обработки стенки сосуда на температуру самовоспламенения метано-кислородных смесей.

Материал и покрытие сосудов диаметром 50 мм: 1—стальной, непокрытый, 2—стальной, покрытый $K_2V_2O_7$, 3—кварцевый, непокрытый, 4, 5—стальной и кварцевый, покрытые V_2O_5 , 6—стальной, покрытый KCl , 7—стальной сосуд диаметром 144 мм, покрытый V_2O_5 .

В результате взрывной реакции происходит значительное изменение давления (рис. 3); медленный рост его начинается незадолго до взрыва, а пики давления p_m соответствуют одному или нескольким желтым пламенам, после которых возникает определенное остаточное давление p_h (табл. 1). Детонация препятствовала измерению давления самовоспламенения смесей с содержанием кислорода более 50 об. %.

Вспышке голубого пламени также соответствует определенный рост давления и поскольку при этом остаточное давление сравнительно невелико (небольшое изменение числа молей вследствие реакции), то можно судить о значительном (до 150° и более) повышении температуры в голубом пламени (вспышке).

В реакционных сосудах больших диаметров повышение t приводит к сильным конвективным токам, восходящим в центре сосуда и нисходящим у стенок. В результате этого в определенных местах реакционного объема создаются застойные зоны («мешки»). Их вполне отчетливо можно наблюдать через смотровое окошко, если к смеси подмешать дым. Для качественной оценки вклада свободной конвекции заменили свободную конвекцию вынужденной путем перемешивания смеси в сосуде диаметром 144 мм трехлопастным пропеллером. В стальном непокрытом сосуде перемешивание особенно при скорости конца лопасти, близкой к скорости токов газа, при свободной конвекции привело к значительному подъему температуры самовоспламенения богатых смесей, чего, кстати, не наблюдается в сосуде, покрытом V_2O_5 (рис. 4).

Очевидно [7], в застойных зонах («мешках») создаются условия, благоприятствующие понижению температуры самовоспламенения смеси. Это может быть как местное увеличение температуры, так и увеличение

Таблица 1

О ₂ , об. %	p_m , ати	p_k , ати	t , °С
28	0,68	0,29	600
	0,68	0,28	580
	0,67	0,24	550
	0,23	0,04	520
36	0,73	0,45	600
	0,73	0,45	580
	0,70	0,37	550
	0,67	0,31	520
42	1,70	0,95	600
	1,70	0,85	580
	1,70	0,80	550
	1,60	0,65	520
50	1,53	0,47	600
	1,51	0,46	580
	1,51	0,47	550
	1,50	0,45	520

Примечание. Диаметр сосуда 144 мм.

кислородных смесей, является, по-видимому, радикал HO_2 .

Наличие значительных индукционных периодов позволяет определить эффективную энергию активации самовоспламенения, что особенно важно при проектировании смесителей для нагретых метана и кислорода.

концентрации некоторых активных центров. Разницу в температурах самовоспламенения в металлических реакторах, покрытых и не покрытых B_2O_3 , при перемешивании смеси можно объяснить различной вероятностью гибели каких-то активных центров на этих поверхностях.

Сравнение данных по влиянию материала стенки и покрытия реакционных сосудов с данными о вероятности гибели радикала HO_2 , изученными в [8], показывает, что активным центром, который оказывает существенное влияние на температуру самовоспламенения богатых метано-

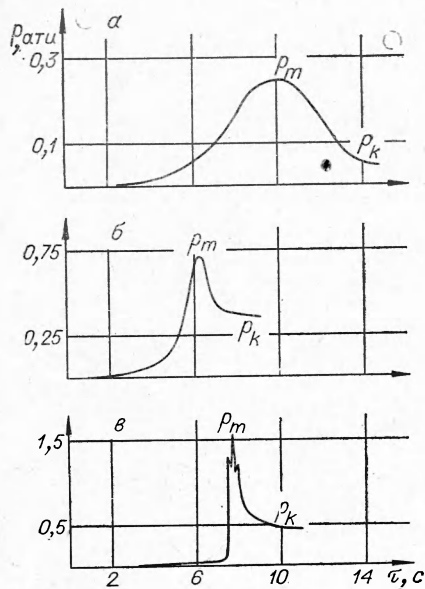


Рис. 3. Характер изменения давления при самовоспламенении. а) голубая вспышка смеси с содержанием O_2 28 об. % при $t=520^\circ\text{C}$; б) самовоспламенение смеси с содержанием O_2 28 об. % при $t=530^\circ\text{C}$; в) самовоспламенение смеси с содержанием O_2 50 об. % при $t=540^\circ\text{C}$.

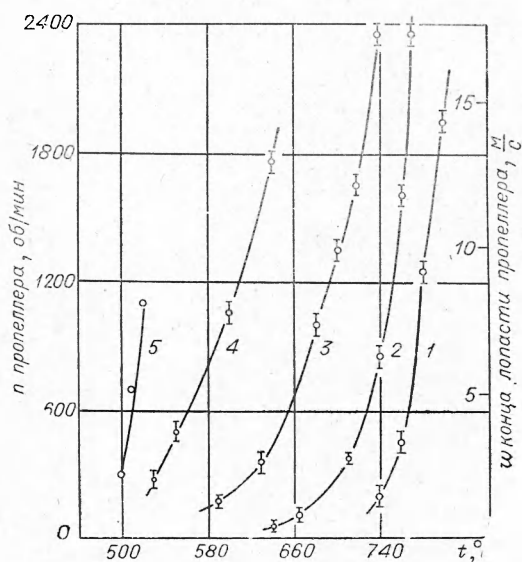


Рис. 4. Влияние перемешивания смеси в реакционном сосуде диаметром 144 мм на температуру самовоспламенения.

Содержание кислорода в смеси, об. %: 1—21; 2—26,5; 3—30,1; 4—39; 5—27 (сосуд, покрытый B_2O_3).

Таблица 2

Состав исходной смеси, об. %			Коэффициент избытка O ₂	Температура самовоспламенения, °C						Характеристика стенок сосуда	Энергия активации, ккал/моль
O ₂	CH ₄	N ₂		Период индукции, с							
24,3	75,0	0,7	0,162	800	790	780	770	760	750	Непокрытая нерж. сталь	55
				0,9	1,1	1,5	1,7	2,1	3,1		
41,2	57,9	0,9	0,358	710	700	690	680	670	665	То же	60
				1,6	2,0	2,5	3,5	5,4	5,9		
28,2	71,1	0,7	0,198	742	724	704	658	677		Нерж. сталь, покр. K ₂ B ₄ O ₇	32
				2,6	3,4	4,6	6,7	7,5			
40,0	59,0	1,0	0,336	640	620	600	580	560	540	То же	31
				2,0	2,7	3,7	5,0	7,4	14,2		
39,9	59,2	0,9	0,334	570	550	540	530	520	510	Нерж. сталь, покр. B ₂ O ₃	34
				3,0	4,2	5,3	7,2	10,0	13,0		
26,5	72,7	0,8	0,182	771	755	734	715	696	687	Кварц	32
				0,9	1,3	1,6	2,0	3,0	3,7		
36,2	62,9	0,9	0,288	619	600	580	560	550		»	31
				1,9	2,7	3,5	5,8	8,4			

В табл. 2 приведены индукционные периоды и энергии активации богатых метано-кислородных смесей в реакторах диаметром 50 мм с различным покрытием стенок сосуда. Как видно из таблицы, материал и покрытие стенки реактора существенно влияют на эффективную энергию активации процесса самовоспламенения.

Таким образом, определена предельная температура самовоспламенения метано-кислородных смесей во всем диапазоне концентраций при атмосферном давлении для сосудов различного диаметра, определено влияние материала и покрытия стенки сосуда на предельную температуру самовоспламенения; показано, что самовоспламенение происходит в смесях, находящихся далеко за пределами воспламенения искрой, дана качественная оценка влияния свободной конвекции на температуру самовоспламенения. Приведенные результаты свидетельствуют о важной роли в процессе самовоспламенения определенных промежуточных веществ и, в частности, радикала HO₂.

Поступила в редакцию
3/XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Иост. Взрывы и горение в газах. М., ИЛ, 1952.
2. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд. МГУ, 1957.
3. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
5. Н. В. Лавров. Физико-химические основы процесса горения топлива. М., «Наука», 1971.
6. Г. П. Чурик, В. У. Шевчук и др. Газовая промышленность, 1973, 1.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 13, 6.
8. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1970, 193, 123.