

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ГОРЮЧЕЕ — РАЗБАВИТЕЛЬ — ЗАКИСЬ АЗОТА

*Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, А. Б. Ильин, В. Л. Малкин  
(Балашиха)*

Горение органических веществ в закиси азота остается малоизученным процессом. В [1, 2] исследована кинетика самовоспламенения водорода и оксида углерода в закиси азота. В работах [3—7] изучены концентрационные пределы распространения пламени в парогазовых смесях с  $N_2O$  в качестве окислителя. Опубликованные данные отличаются противоречивостью. Так, в [3, 4] нижние концентрационные пределы распространения пламени в воздухе и в закиси азота для большинства горючих близки между собой, в то время как в [5] в закиси азота они значительно меньше.

В настоящей работе поставлена задача исследования предельных условий распространения пламени в смесях вида горючее — закись азота — разбавитель.

Эксперименты проводили на установках «Предел» [8] и КП [9]. Первая из них имеет реакционный сосуд в виде цилиндра с внутренним диаметром 0,3 и высотой 0,8 м. В установке КП распространение пламени просходит в трубе с внутренним диаметром 0,05 и высотой 1,5 м. В работе [8] показано, что «Предел» адекватно моделирует условия распространения пламени в больших объемах в парогазовых смесях, в которых окислителем является воздух, в то время как установка КП дает более узкую концентрационную область воспламенения. Данное различие обусловлено конвективными эффектами при распространении пламени. Представляет интерес исследовать, как размеры реакционного сосуда влияют на концентрационные пределы распространения пламени при горении в закиси азота. Именно этим и обусловлено проведение экспериментов на двух установках.

Смеси готовили по парциальным давлениям компонентов после вакуумирования реакционного сосуда. Смеси зажигали электрической искрой с энергией 30—40 Дж у открытого нижнего конца сосуда. За положительный результат опыта принимали факт распространения пламени до верха реакционного сосуда. В качестве горючих использовались пропан и изобутан, в качестве разбавителей — азот, диоксид углерода и галоидуглеводороды: хлорпентафторэтан, дифтордихлорметан, 1,2-дибромтетрафторэтан. Все образцы имели массовое содержание основного вещества не менее 99%.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1, 2, где сплошные и штриховые линии проведены по точкам, полученным на установках «Предел» и КП соответственно. Видно, что пределы распространения пламени, измеренные на «Пределе», оказываются шире в соответствии с теоретическими представлениями [10] о роли естественной конвекции.

Интересные данные получены в случае флегматизации горючей смеси пропан — закись азота 1,2-дибромтетрафторэтаном. Обращает на себя внимание резкое снижение значения нижнего предела при небольших добавках хладона (~0,2—0,5%), что свидетельствует о существенной степени выгорания разбавителя. При объемной концентрации хладона в смеси с закисью азота, превышающей 15%, наблюдается распространение пламени в установке КП, хотя горение хладона в  $N_2O$  без добавок пропана не отмечено вплоть до концентрации 1,2-дибромтетрафторэтана 20%. В то же время при малых концентрациях хладона (до 10%) его влияние на величину нижнего предела сказывается в большей степени в установке «Предел». Причина этих различий неясна. Возможно, сказывается вклад экзотермического процесса распада закиси азота, существенного в сосудах малого размера [5].

Заметно слабее влияют фторхлорсодержащие галоидуглеводороды на концентрационный предел по сравнению с горением в воздухе. Так, со-

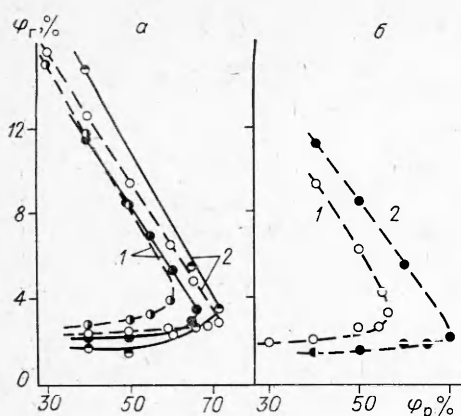


Рис. 1. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях пропан — закись азота — инертный разбавитель (а) и изобутан — закись азота — инертный разбавитель (б) ( $\varphi_{Г}$ ,  $\varphi_{Р}$  — объемные концентрации горючего и разбавителя).  
Разбавитель: 1 —  $\text{CO}_2$ , 2 —  $\text{N}_2$ .

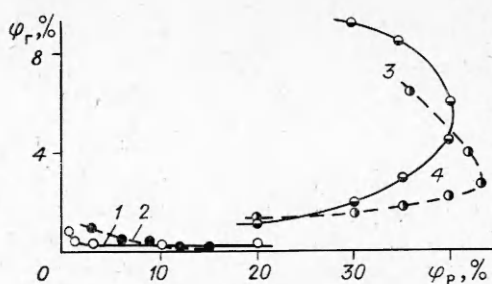


Рис. 2. Концентрационные пределы распространения пламени для флегматизации галоидуглеводородами.

1 —  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ; 2 —  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} - \text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ; 3 —  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} - \text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{ClF}_5$ ; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O} - \text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

гласно данным [11], величины флегматизирующих концентраций хлорпентафторэтана при горении органических веществ в воздухе составляют около 15%, что существенно ниже, чем в настоящей работе. Причины более слабого ингибирующего влияния галоидуглеводородов на горение органических веществ в закиси азота качественно рассмотрены в [12].

В [13] найдено, что точкам флегматизации (точки на кривых рис. 1, 2 с предельным содержанием разбавителя, при котором еще возможно распространение пламени) при горении органических веществ в воздухе отвечают составы, приблизительно стехиометричные относительно сгорания до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Представляет интерес проверить, будет ли выполняться постоянство эффективного коэффициента избытка окислителя  $\alpha_{\text{эфф}}$  по отношению к сгоранию до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в точках флегматизации при горении в закиси азота.

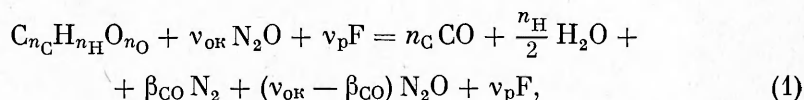
Концентрации горючего и инертного разбавителя в точках флегматизации, найденные в настоящей работе, представлены в таблице. Здесь же даны значения адиабатических температур горения  $T_{\text{ад}}$  при сгорании до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При вычислении  $T_{\text{ад}}$  принято, что не израсходованная в процессе горения закись азота не претерпевает распада. Такое предположение оправдывается относительно низкими значениями  $T_{\text{ад}}$ , в то время как известно [14], что существенный распад  $\text{N}_2\text{O}$  наблюдается при  $T_{\text{ад}} > 2000$  К.

Из таблицы видно, что значения  $\alpha_{\text{эфф}}$  и  $T_{\text{ад}}$  изменяются слабо. Тем не менее результаты, полученные на разных установках, отличаются. На установке КП  $\alpha_{\text{эфф}} = 1,24 \pm 0,04$  и  $T_{\text{ад}} = 1640 \pm 80$  К. Отмеченные закономерности могут быть положены в основу разработки метода расчета концентраций органического горючего и инертного разбавителя в точке флегматизации при горении в закиси азота. Для этого запишем

Горючее	Разбавитель	Эксперимент		Расчет		$\alpha_{\text{эфф}}$	$T_{\text{ад}}$ , К
		$\varphi_{Г}$	$\varphi_{Р}$	$\varphi_{Г}$	$\varphi_{Р}$		
Пропан *	$\text{N}_2$	3,0	71,8	3,1	70,2	1,20	1620
	$\text{CO}_2$	4,0	60,0	4,2	59,4	1,29	1590
Изобутан *	$\text{N}_2$	2,5	70,0	2,4	70,4	1,22	1670
	$\text{CO}_2$	3,4	58,8	3,3	59,6	1,23	1670
Пропан **	$\text{N}_2$	3,5	72,0	3,1	70,2	1,00	1810
	$\text{CO}_2$	3,5	66,0	4,2	59,4	1,24	1410

Примечание. Данные, отмеченные \*, получены на установке КП, \*\* — на «Пределе»;  $\varphi$  в %.

уравнение реакции горения в модельном виде:



где  $n_C, n_H, n_O$  — число атомов С, Н, О в молекуле горючего;  $\nu_{ок}$  — число молей  $N_2 O$  на 1 моль горючего в исходной смеси, в данном случае  $\nu_{ок} = \alpha_{эфф} \cdot \beta_{CO}$ ;  $\beta_{CO}$  — стехиометрический коэффициент закиси азота при сгорании до СО и  $H_2 O$ ;  $\nu_p$  — число молей инертного флегматизатора на 1 моль горючего в исходной смеси; F — условное обозначение инертного флегматизатора.

Записывая на основе (1) уравнение энергетического баланса реакции горения с помощью энтальпий и решая его относительно  $\nu_p$ , получим

$$\nu_p = \left[ H'_r - n_C H'_{CO} - \frac{n_H}{2} H'_{H_2 O} - \beta_{CO} H'_{N_2} - \alpha_{эфф} \beta_{CO} (H'_{N_2 O} - H'_{N_2 O}) + \beta_{CO} H'_{N_2 O} \right] / (H'_r - H'_p).$$

Здесь  $H_r, H_{CO}, H_{H_2 O}, H_{N_2}, H_{N_2 O}, H_p$  — полные мольные энтальпии горючего, оксида углерода, водяного пара, азота, закиси азота и инертного флегматизатора соответственно. Индексы нуль и штрих относятся к температуре  $T_{ад}$  и начальной температуре.

Беличина  $H'_r$  может быть записана в виде

$$H'_r = n_C H'_C + \frac{n_H}{2} H'_{H_2} + \frac{n_O}{2} H'_{O_2} + \Delta H'_f$$

( $H_C, H_{H_2}, H_{O_2}$  — полные мольные энтальпии твердого углерода, водорода и кислорода,  $\Delta H'_f$  — мольная теплота образования горючего). В [15] дано соотношение

$$H'_p - H'_B = \gamma (H'_B - H'_B),$$

где  $\gamma$  — эмпирический параметр, учитывающий флегматизирующее влияние разбавителя (для  $N_2$   $\gamma = 1,00$ , для  $CO_2$   $\gamma = 1,56$  [15]);  $H'_B$  — полная мольная энтальпия воздуха. Исходя из изложенного, для  $\nu_p$  получаем

$$\nu_p = (n_C h_C + n_H h_H + n_O h_O + \Delta H'_f h_f) / \gamma,$$

где

$$\begin{aligned} h_C &= \left[ H'_C - H'_{CO} - H'_{N_2} - \alpha_{эфф} (H'_{N_2 O} - H'_{N_2 O}) + H'_{N_2 O} \right] / (H'_B - H'_B); \\ h_H &= 0,5 \left[ H'_{H_2} - H'_{H_2 O} - H'_{N_2} - \alpha_{эфф} (H'_{N_2 O} - H'_{N_2 O}) + H'_{N_2 O} \right] / (H'_B - H'_B); \\ h_O &= \left[ 0,5 H'_{O_2} + H'_{N_2} + \alpha_{эфф} (H'_{N_2 O} - H'_{N_2 O}) - H'_{N_2 O} \right] / (H'_B - H'_B); \\ h_f &= (H'_B - H'_B)^{-1}. \end{aligned}$$

Значения  $\varphi_r$  и  $\varphi_p$  в точке флегматизации можно рассчитать далее с помощью очевидных соотношений

$$\begin{aligned} \varphi_r &= \frac{100}{1 + \nu_p + \alpha_{эфф} \beta_{CO}}, \\ \varphi_D &= \frac{100 \nu_p}{1 + \nu_p + \alpha_{эфф} \beta_{CO}}. \end{aligned}$$

Для  $T_{ад} = 1640$  К численные значения коэффициентов следующие:  $h_C = 2,00$ ,  $h_H = 2,37$ ,  $h_O = -0,48$ ,  $h_f = 2,28 \cdot 10^{-2}$  кДж $^{-1}$  · моль.

Проведен расчет значений  $\varphi_r$  и  $\varphi_p$  для точек флегматизации, результаты которого сопоставлены с экспериментальными данными в таблице. Несмотря на то что в расчетах использовано значение  $T_{ад}$ , полученное на основе экспериментальных данных установки КП, результаты

вычислений относительно неплохо описывают значения  $\Phi_r$  и  $\Phi_p$  для установки «Предел». Это свидетельствует о возможности расчетного определения концентраций горючего и флегматизатора в точке флегматизации при горении смесей горючее — флегматизатор — закись азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов А. А., Заманский В. М., Скачков Г. И. Кинетика и катализ, 1978, 19, 1, 38.
2. Борисов А. А., Заманский В. М., Скачков Г. И. Там же.
3. Coward I. F., Jones G. W. Bulletin 503. Washington: Bureau of Mines, 1952.
4. Zabetakis M. G. Bulletin 627. Washington: Bureau of Mines, 1965.
5. Брандт Б. Б., Матов Л. А., Розловский А. И. и др. Химическая промышленность, 1960, 5, 419.
6. Gray P., Mackinven R., Smith D. V. Comb. Flame, 1967, 11, 3, 217.
7. Брандт Б. Б., Розловский А. И., Стрижевский И. И. и др. Химическая промышленность, 1965, 4, 279.
8. Кудрявцев Е. А., Кривулин В. Н., Баратов А. Н. и др. — В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. — М.: ВНИИПО, 1982.
9. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. — М.: Химия, 1979.
10. Бабкин В. С., Замаников В. В., Бадалян А. М. и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 44.
11. Шебеко Ю. И., Корольченко А. Я., Ильин А. Б. и др. ФГВ, 1986, 22, 1, 14.
12. Шебеко Ю. И., Корольченко А. Я. ЖФХ, 1986, 60, 9, 2146.
13. Macek A. Comb. Sci. and Technol., 1979, 21, 1/2, 43.
14. Balakhnine V. P., Vandooren J., Van Tiggelen P. J. Comb. Flame, 1977, 28, 2, 165.
15. Шебеко Ю. И., Иванов А. В., Ильин А. Б. ФГВ, 1982, 18, 4, 31.

Поступила в редакцию 5/IX 1986,  
после доработки — 29/XII 1986

### ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ШИРИНУ ЗОНЫ СВЕЧЕНИЯ И ПРЕДПЛАМЕННУЮ ЗОНУ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

*Г. М. Божеева, В. К. Манжос, Г. И. Ксандопуло*  
(Алма-Ата)

В [1] влияние больших количеств ингибирующих добавок в горючей смеси рассматривается как конкурирующее взаимодействие ингибитора с активными центрами в низкотемпературной зоне пламени. Это представление основано на установленных фактах существенного изменения профилей потоков и скоростей реакций веществ в предпламенной зоне с введением в смесь ингибитора. Оставался невыясненным вопрос о влиянии обнаруженных изменений на высокотемпературную область.

В пламени пропана [1] концентрация ингибитора тетрафтордибромэтана (ТФ) составляла ~27% к топливу. Поэтому исследовано влияние ТФ в количестве 1,5% (эффективно снижающего скорость горения) на структуру низкотемпературной области и ширину светящейся зоны пламени пентана с различным соотношением топливо/окислитель в смеси.

Влияние ингибиторов на высокотемпературное горение пентана изучено впервые, в настоящее время работы по структуре ингибированных пламен ограничены простыми системами типа  $H_2 + O_2$ ,  $CH_4 + O_2$ ,  $C_2H_4 + O_2$ .

Пламена смесей  $C_5H_{12} + O_2 + Ar$  стабилизировались на конических горелках из пирекса и кварца с диаметрами сопла 8 и 3,3 мм. Пентан и ТФ подавались в смесь в виде паров. Пробы из пламени отбирались в непрерывном режиме кварцевыми неохлаждаемыми микрозондами с диаметром входного отверстия 60—80 мкм и анализировались на масс-спектрометре МХ-1304. Положение точки отбора определялось катетометром с точностью 0,015 мм, за ноль отсчета взята внутренняя граница зоны свечения. Ширина зоны свечения измерялась катетометром с той же точностью. Измерение температуры во фронте исследуемых пламен