

В данной работе рассмотрен только теоретический аспект вопроса. В дальнейшем было бы крайне важно (хотя, вероятно, достаточно трудно) найти нужные конструктивные формы, отработать процесс и проверить правильность теоретических положений. Авторы отдают себе отчет, что при расчетах многие реальные физико-химические процессы горения не рассматривались, но надеются, что явления описаны качественно правильно.

Поступила в редакцию
11/ХІІ 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. F. Bachmaier, K. H. Eberius, T. Just. Comb. Sci. Techn., 1973, 7, 77.
3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, Сер. химическая, 1976, 1, 42.
4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, 1972, 10, 2371.
5. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Н. И. Озерская.—В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977.
7. В. Я. Басевич, В. П. Володин и др. ФГВ, 1978, 14, 5.

ИНГИБИРОВАНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. С. Бабкин, А. В. Вьюн

(Новосибирск)

Особенность механизма ингибирования газовых пламен состоит в том, что элементарные процессы основной реакции горения находятся в тесной связи с процессами ингибирования. Это определяет потенциальную возможность использования явления ингибирования как метода изучения кинетического механизма и метода управления скоростью горения, соответствующим образом изменяя параметры процесса и подбирая состав смеси и ингибиторы. При этом важно общее давление смеси, облегчающее протекание тримолекулярных процессов. При ингибировании такими процессами могут быть: рекомбинация радикалов топлива или окислителя (например, $H + H + M \rightarrow H_2 + M$), процессы прямого ингибирования ($H + Br + M \rightarrow HBr + M$ в системе $H_2 - O_2$), рекомбинация радикалов ингибитора ($Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$), процессы каталитической рекомбинации ($H + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M$ в системе $H_2 - SO_2$) и т. д.

Таким образом, при вариациях давления можно ожидать появления ряда специфических эффектов. Работы [1—5], посвященные данному вопросу, подтверждают эту точку зрения. В [1,2] показано, что эффективность ингибирования метано-воздушных и метано-кислородных пламен добавками пентакарбонила железа резко снижается при уменьшении давления ниже атмосферного. В работе [3] установлено, что степень уменьшения скорости пламени 7,25%-ной этилено-воздушной смеси при добавках метила бромистого, метила йодистого, метилена бромистого и дихлорметана непрерывно снижается при изменении давления от 0,1 до 0,0176 МПа. Ранее авторами показано, что влияние небольшой (до 0,2%)

добавки брома на скорость пламени стехиометрической метано-воздушной смеси возрастает с давлением в диапазоне от 0,1 до 7 МПа [4, 5]. Представляет интерес выяснить — является ли отмеченная зависимость эффективности ингибирования от давления универсальной, действительной в широком диапазоне давлений и для разных ингибиторов. Этот вопрос интересен и в сфере приложений. Ингибиторы — составные элементы огнегасящих составов — обычно исследуются на эффективность в нормальных условиях, тогда как на практике, например при взрывозащите технологического оборудования или в аварийной ситуации, они часто оказываются в условиях, отличных от нормальных, где их поведение не прогнозируется.

В связи с этим в настоящей работе исследовалось действие различных активных добавок — брома, тетрафтордибромэтана, бромистого этила и диэтиламина на бедные и богатые водородно-воздушные пламена при высоких давлениях. Для выделения индивидуальных особенностей ингибиторов использовались также добавки метана и метанола.

Опыты проводились в стальной сферической бомбе диаметром 0,183 м с центральным зажиганием. Скорость пламени определялась методом начального участка [6]. Необходимые для расчета данные по температурам пламени брались из [7]. Горючие смеси составлялись непосредственно в бомбе по парциальным давлениям в порядке увеличения концентрации последующего компонента. Отличие от ранее использовавшейся методики [4, 5] состоит в том, что жидкие добавки предварительно испарялись в отдельном сосуде и их пары дозировались по манометру. Содержание компонентов смеси характеризовалось отношением парциального давления компонента к общему давлению и выражалось в процентах. Начальная температура смеси во всех опытах 423 К. Другие детали методики приведены в работе [6].

Влияние добавок на скорость пламени характеризовалось величинами: φ — отношением нормальной скорости пламени с добавкой к скорости пламени без добавки, темпом ингибирования $1/\Delta = -(d\varphi/df)_{f \rightarrow 0}$ и глубиной ингибирования $(1 - \varphi_e)$ (рис. 1).

Результаты опытов при различных начальных давлениях в диапазоне 0,2—7,1 МПа представлены на рис. 2—5. В табл. 1 приведены данные по эффективности ингибирования в богатой водородно-воздушной смеси, содержащей 70% водорода, в табл. 2 — литературные данные по ингибированию углеводородно-воздушных пламен добавками брома. Из полученных результатов видно, что в диапазоне 0,2—7,1 МПа давление оказывает сильное влияние на эффективность ингибирования водородно-воздушных пламен. Это влияние носит сложный характер и зависит от величины и рода добавок, начального давления и состава смеси.

В водородно-воздушной смеси, содержащей 70% водорода, при давлении 3,04 МПа добавки брома, диэтиламина, бромистого этила, тетрафтордибромэтана, метана и метанола при концентрациях до 1% приводят к снижению скорости пламени в 2—3 раза (см. рис. 2). По характеру понижения скорости эти добавки можно разделить на две группы: 1) бром, диэтиламин, бромистый этил, тетрафтордибромэтан и 2) метан, метанол. Добавки первой группы очень эффективны в малых концентрациях

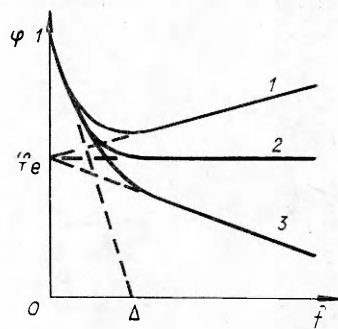


Рис. 1. Типы действия добавок.

1 — ингибирующая при малых и промотирующая при больших концентрациях; 2 — ингибирующая при малых и нейтральная при больших концентрациях; 3 — ингибирующая при малых и больших концентрациях.

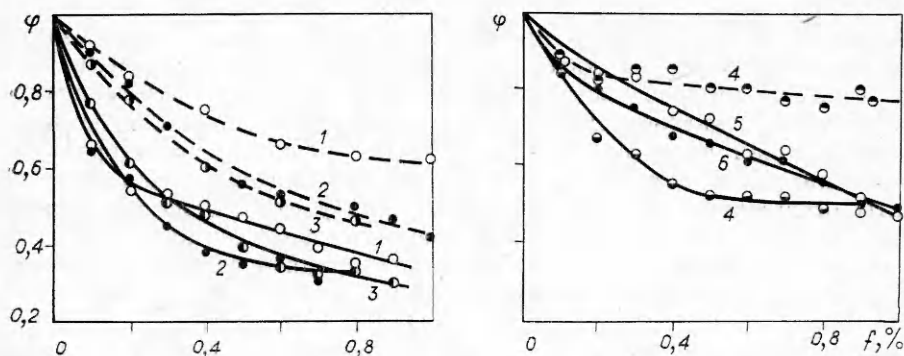


Рис. 2. Изменение φ при добавлении в смесь 70% водорода + 30% воздуха тетрафтордибромэтана (1), бромистого этила (2), диэтиламина (3), брома (4), метанола (5), метана (6).
 — $p=3,04$ МПа; --- $p=7,09$ МПа.

и относительно менее эффективны в больших. Добавки второй группы понижают скорость пламени практически пропорционально их концентрации. Соответственно величины φ_e и Δ для первой группы добавок меньше, чем для второй (см. табл. 1).

Сравнение влияния давления для добавок первой группы на скорость пламени показывает, что при давлениях 3,04 и 7,09 МПа понижение скорости имеет одинаковый хорошо выраженный асимптотический характер с наиболее сильным уменьшением скорости при концентрациях добавок до 0,2–0,4% (см. рис. 2). В диапазоне $f_{Br_2} = 0,4 \div 1\%$ при $p = 3,04$ МПа и $f_{Br_2} = 0,2 \div 1\%$ при $p = 7,09$ МПа скорость пламени практически не зависит от концентрации добавки. Подобное плато в зависимости φ от добавки брома наблюдалось ранее в метано-воздушных смесях для $f_{Br_2} = 0,6 \div 1\%$ и давлений 2,33 и 7,09 МПа [4, 5]. Все добавки первой группы при $p = 7,09$ МПа менее эффективно понижают скорость пламени, имеют более низкий темп и меньшую глубину ингибирования, чем при $p = 3,04$ МПа (см. рис. 2, табл. 1). Наибольшее изменение темпа при переходе от 3,04 к 7,09 МПа наблюдается у добавок тетрафтордибромэтана и бромистого этила, а наименьшее — у брома; наибольшее уменьшение глубины ингибирования — при добавках брома.

На рис. 3 дана зависимость φ от давления для водородно-воздушных смесей с 66 и 70% водорода и различными фиксированными добавками. Из рисунка следует, что темп ингибирования в широком диапазоне давлений не является монотонной функцией. Величина φ при добавках 0,1% бромистого этила и 0,2% метана при $p = 0,2 \div 7,1$ МПа имеет минимальное значение при $p \approx 1,5$ МПа, т. е. увеличение эффективности ингибирования наблюдается в диапазоне относительно низких давлений — до 1,5 МПа. Аналогичная зависимость эффективности добавки ингибитора от давления отмечалась ранее при высоких [4, 5] и низких [2, 3] давлениях (табл. 3). Но при $p > 1,5$ МПа эффективность ингибиро-

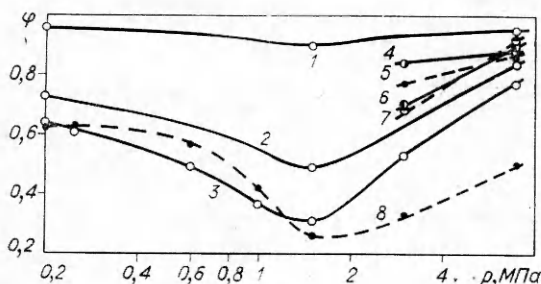


Рис. 3. Зависимость $\varphi(p)$ при добавлении в смесь с 66% водорода 2% водорода (1), 0,2% метана (2), 0,1% бромистого этила (3) и при добавлении в смесь с 70% водорода 0,1% брома (4), 0,1% диэтиламина (5), 0,1% бромистого этила (6), 0,1% тетрафтордибромэтана (7), (8 — отношение нормальных скоростей пламени в смесях с 70 и 66% водорода без добавок).

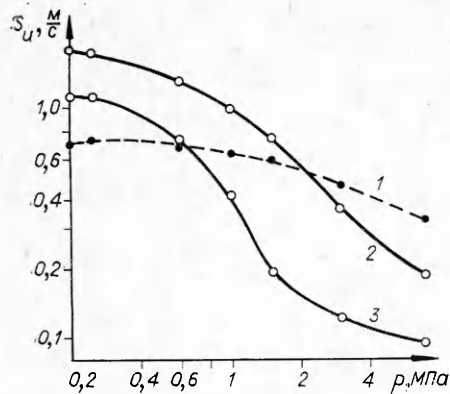


Рис. 4. Зависимость нормальной скорости пламени S_u от давления околопредельных смесей.

1 — 14% H_2 ; 2 — 66% H_2 ; 3 — 70% H_2 .

вания уменьшается и наблюдаются обратные тенденции по сравнению с диапазоном относительно низких давлений (см. рис. 2, 3, табл. 1).

Как видно из рис. 4, с ростом давления в богатых смесях наблюдается значительное понижение нормальной скорости пламени. Особенно резко оно наблюдается в области $p = 1 \div 1,5$ МПа для 70%-ной водородно-воздушной смеси. Показатель степени в зависимости $S_u \sim p^n$ в этой области проходит через минимум. Значения n отрицательные и переменные,

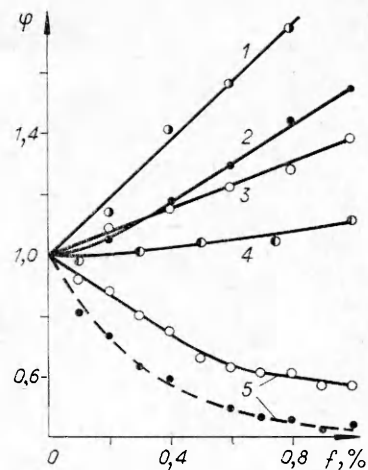


Рис. 5. Изменение φ при добавлении в смесь 14% водорода + 86% воздуха диэтиламина (1), метана (2), метанола (3), бромистого этила (4), тетрафтордибромэтана (5).

— $p = 3,04$ МПа; - - - $p = 7,09$ МПа.

Таблица 1

Ингибитор	$p = 3,04$ МПа		$p = 7,09$ МПа	
	φ_e	$\Delta, \%$	φ_e	$\Delta, \%$
C_2H_5Br	0,45	0,35	0,7	1,1
$C_2F_4Br_2$	0,6	0,3	0,75	1,3
Br_2	0,55	0,6	0,85	0,85
$(C_2H_5)_2NH$	0,6	0,4	0,65	0,85
CH_4	0,8	—	—	—
CH_3OH	0,95	—	—	—

причем $|n| > 1$. Отметим, что полученный результат противоречит обобщенной корреляции Льюиса [11], согласно которой барический показатель степени n для быстрогорящих смесей, к которым относятся водородно-воздушные смеси, должен быть положительным.

На основании отмеченных аномальных эффектов — зависимостей эффективности ингибирования и нормальной ско-

Таблица 2

Соержание углеводорода в воздухе, %	Начальное давление, МПа	Начальная температура, К	φ_e	$\Delta, \%$	Ссылка
8,5% CH_4 *	0,101	423	—	1,2	[4,5]
8,5% CH_4 *	2,33	423	0,28	0,55	[4,5]
8,5% CH_4 *	7,09	423	0,45	0,45	[4,5]
8% CH_4	0,101	298	—	0,7	[8]
9,5% CH_4	0,101	298	—	0,8	[8]
11% CH_4	0,101	298	—	0,8	[8]
4% C_3H_8	0,101	Комнатная	—	1,3	[9]
2,3% C_6H_6	0,101	»	—	1,3	[2]
2,6% C_6H_6	0,101	»	—	1,9	[2]
3,1% C_6H_6	0,101	»	—	2,1	[2]
2,0% C_6H_{14}	0,101	»	—	2,5	[2]
2,4% C_6H_{14}	0,101	»	—	2,5	[2]
2,2% C_6H_{14}	0,101	»	—	2,3**	[10]

* Использован метод бомбы постоянного объема, остальное — горелка.

** Определено по 30%-ному понижению скорости пламени.

Таблица 3

Смесь	Ингибитор	p , МПа	Δ , %	Ссылка
7,25% C_2H_4 +воздух	CH_3Br	0,101	4,2	[3]
		0,0176	6,6	
	CH_3J	0,101	3,6	
		0,0176	6,2	
	CH_2Br_2	0,101	1,2	
0,0507 0,0176		1,6 1,9		
33,3% CH_4 +66,7% O_2	$Fe(CO)_5$	0,101	0,4	[2]
		0,0507	0,5	
		0,0203	1,3	
9,5% CH_4 +воздух	$Fe(CO)_5$	0,101	0,04	[2]
		0,0507	0,14	

рости от давления — можно сделать вывод, что при изменении давления в области 1,5 МПа происходит существенное изменение кинетики химических реакций в богатых водородно-воздушных пламенах. В бедной смеси с 14% водорода все использованные добавки, кроме тетрафтордибромэтана, повышают скорость пламени (см. рис. 5). Для диэтиламина и метанола величина φ увеличивается пропорционально концентрации этих добавок. Добавки метана и бромистого этила до 0,3—0,4% дают относительно слабое повышение φ , при больших концентрациях — линейное, так что продолжение линейных участков до пересечения с осью ординат дает отличную от нуля глубину ингибирования $(1 - \varphi_e) = 0,1$ для метана и $(1 - \varphi_e) = 0,05$ для бромистого этила. Добавки тетрафтордибромэтана уменьшают скорость пламени. При $p = 7,09$ МПа понижение более сильное, чем при $p = 3,04$ МПа, однако глубина ингибирования приблизительно одинаковая: 0,3 при 3,04 МПа и 0,4 при 7,09 МПа.

Сравнение бедных и богатых водородно-воздушных смесей позволяет выявить некоторые индивидуальные и общие свойства добавок. В смеси с 70% водорода добавки диэтиламина, метана, метанола, бромистого этила уменьшают скорость пламени, а в смеси с 14% водорода — увеличивают, т. е. эти добавки действуют как дополнительное топливо. В бедных смесях перечисленные добавки, по-видимому, приводят к увеличению температуры пламени и, возможно, скорости химической реакции. Характерно, что в богатых смесях обогащение водородом (см. рис. 3, кривые 1 и 8) дает качественно такой же эффект, как и галоидосодержащие ингибиторы. Отсюда можно заключить, что действие добавки как дополнительного топлива или окислителя является общим свойством ингибиторов для богатых и бедных водородно-воздушных смесей.

Тetraфтордибромэтан эффективно понижает скорость пламени как в богатой, так и в бедной смеси, но показывает обратные зависимости темпа ингибирования от давления: в богатой смеси $\Delta = 0,3; 1,3\%$ при $p = 3,04; 7,09$ МПа. Соответственно для тех же давлений в бедной смеси $\Delta = 1,6; 0,6\%$. Метанол значительно изменяет скорость пламени в обеих смесях, но проявляет специфическую активность, показывая отсутствие глубины ингибирования в обоих случаях ($\varphi_e \approx 1$). Бромистый этил как ингибитор более эффективен в богатой смеси ($\varphi_e = 0,45$), чем в бедной ($\varphi_e = 0,95$) при $p = 3,04$ МПа. Различное действие оказывает также ди-

этиламин: эффективное ингибирование в богатой смеси ($\Delta = 0,4\%$, $\varphi_e = 0,6$) и наиболее сильное и линейное повышение скорости пламени в бедной смеси при $p = 3,04$ МПа. С другой стороны, согласно литературным данным, при атмосферном давлении диэтиламин и метанол эффективно ингибируют пламена водородно-воздушных смесей любого состава, в том числе и бедных [12]. Аналогично бромистый этил, который является составной частью широко применяемых огнегасящих составов [13], эффективно ингибирует пламена исследуемых смесей при атмосферном давлении [14]. При высоких давлениях он промотирует горение в бедных смесях (см. рис. 5). Следовательно, особенность диэтиламина, бромистого этила и метанола как ингибиторов состоит в том, что с ростом давления их ингибирующее действие сменяется на промотирующее.

На основе изложенных результатов можно сделать ряд выводов. Обнаруженные аномальные зависимости нормальной скорости пламени и эффективности ингибирования от давления в богатых водородно-воздушных смесях свидетельствуют о существенном изменении механизма химической реакции вблизи $p = 1,5$ МПа. Активные добавки (эффективные в малых концентрациях) могут проявлять не только ингибирующие, но и промотирующие свойства, действуя как дополнительные топливо или окислитель. При повышении давления в бедных смесях у диэтиламина, бромистого этила и метанола наблюдается смена ингибирующего действия на промотирующее. Тетрафтордибромэтан при высоких давлениях проявляет высокую ингибирующую эффективность, причем характер зависимости эффективности от давления различен для бедных и богатых смесей. Исходя из гипотезы о механизме действия галогеносодержащих ингибиторов [8, 15], можно считать, что диффузионно-тепловой механизм распространения пламени с разветвленной цепной реакцией и сверхравновесными концентрациями атомов и радикалов сохраняется в водородно-воздушных смесях по крайней мере до $p = 7$ МПа.

Поступила в редакцию
5/XI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lask, H. G. Wagner. 8-th Symp. (International) on Combust. Baltimore, Williams and Wilkins, 1962.
2. U. Bonne, W. Iost, H. G. Wagner. Fire Research Abstracts and Review, 1962, 4, 6.
3. K. H. Homann, R. Poss. Comb. and Flame, 1972, 18, 300.
4. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн. ФГВ, 1971, 7, 241.
5. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн.— В сб.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата: КазГУ, 1971.
6. В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко. ФГВ, 1966, 2, 3, 77.
7. J. L. Drell, F. E. Belles. Nasa Report 1383, Survey of Hydrogen Combustion Properties, 1958.
8. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. 7-th Symp. (International) on Combust., London, Butterworths, 1959.
9. С. А. Янговский, Н. А. Шварцман, М. И. Порсов. Кинетика и катализ, 1970, 11, 1109.
10. M. E. Morrison, K. Scheller. Comb. and Flame, 1972, 18, 3.
11. B. Lewis. Selected Combustion Problems. London, Butterworths, 1954.
12. Т. П. Еловская и др.— В сб.: Ингибирование цепных газовых реакций. Алма-Ата: КазГУ, 1971.
13. И. В. Рябов. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. М.: Химия, 1970.
14. А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. И. Макеев. ФГВ, 1970, 6, 1, 18.
15. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: ММИ, 1947.