

ОБ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ГАЗОВ

В. В. Замашников, В. А. Бунев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Предложен метод оценки эффективности действия ингибиторов на процессы распространения газовых пламен. Метод основан на предположении о независимости химического и теплофизического вкладов действия добавки в процесс горения. Показано, что наиболее простой характеристикой горючей смеси, позволяющей использовать предложенный метод, является богатый или бедный предел распространения пламени. Для полного описания действия ингибитора необходимы три параметра: глубина ингибирования; количество добавки, необходимое для насыщения химического воздействия; теплофизический параметр. На основе анализа литературных данных показано, что все три параметра зависят от состава горючей газовой смеси, в которую добавлен третий компонент.

В работах [1–4] сделан вывод о существенном вкладе цепной разветвленной реакции в механизм распространения пламени водорода и метана при начальных давлениях вплоть до 7 МПа. В качестве показателя важной роли цепного разветвленного механизма была выбрана степень влияния на процесс малых добавок эффективных ингибиторов. Количественной мерой эффективности действия добавки считались темп или глубина ингибирования [1, 4]. В соответствии с этими представлениями можно утверждать, что для метано-воздушных пламен роль цепного разветвленного механизма уменьшается монотонно и пламя становится «более тепловым» при увеличении начального давления. Для водородовоздушных пламен эта роль увеличивается с ростом давления до 1,5 МПа, а затем падает. То есть наибольшее влияние на распространение пламени по смеси водород — воздух цепные разветвленные реакции оказывают при давлении $\approx 1,5$ МПа. В основе представлений авторов [1, 4, 5] лежит предположение о том, что действие добавки можно разделить на две независимые составляющие: химическое и теплофизическое воздействия на процесс. По мнению авторов этих работ, характерным признаком чисто химического воздействия является нелинейность изменения предела или нормальной скорости пламени при малых концентрациях добавки. Характерным признаком теплофизического влияния является линейность изменения предела или скорости распространения пламени при изменении концентрации добавки.

Аналогичные представления о действии добавок изложены в [6–9]. Такой подход к описанию действия добавок оправдан тем, что для инертных добавок типа азота, двуокиси углерода, паров воды и других наблюдается линейное изменение верхнего концентрационного предела распространения пламени. Для активных же добавок, сильно понижающих предел, характерна нелинейность.

При исследовании процесса ингибирования пламен обычно имеют дело с трехкомпонентной системой, состоящей из топлива, окислителя и некоторой добавки. Добавление третьего компонента в изучаемую смесь приводит к изменению существующих при горении исходной смеси процессов и появлению некоторых новых процессов, химических и физических. Влияние добавки обусловлено не только ее свойствами, но и свойствами исходной двухкомпонентной смеси. При горении трехкомпонентной смеси могут проявиться селективное окисление или селективная диффузия добавки (или исходного топлива), вмешательство добавки в химические процессы, протекающие в пламени двухкомпонентной смеси, изменение ее теплофизических свойств. Определить вклад каждого такого процесса или изменения свойств смеси в изменение предела и скорости распространения пламени или какого-то другого свойства пламени практически сложно. Не очевидно также, что эти вклады являются аддитивными, т. е. процессы в пламени протекают независимо друг от друга. По-видимому, не всегда зависимость какой-то характери-

ки пламени от концентрации добавки достаточно проста, чтобы ее можно было трактовать на основе представлений [4–9] о независимости вкладов химических и теплофизических процессов. Кроме того, вид зависимости может определяться и выбранной для исследования характеристикой процесса распространения пламени F . Если существует такая характеристика F , изменение которой может иметь простое объяснение на основе независимости вкладов от химических и теплофизических процессов, то именно ее и целесообразно использовать для изучения влияния различных добавок. Эффективность действия добавки в этом случае может определяться небольшим набором параметров. Целью настоящей работы является попытка найти такую характеристику процесса горения двухкомпонентной смеси и определить необходимый набор параметров, достаточный для оценки эффективности действия различных добавок. Для сравнительных исследований в качестве характеристики F были выбраны верхний предел и нормальная скорость распространения пламени.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нормальную скорость распространения пламени определяли по методу [10]. Использовалась сферическая бомба объемом 10 л с центральным искровым зажиганием. После заполнения бомбы предварительно перемешанной горючей смесью проводилось зажигание смеси и записывалось текущее давление. Горение инициировали конденсаторной искрой с энергией 0,1 Дж. В качестве датчика давления использовался ДД-10. Начальная температура 20 °С, начальное давление 0,3 МПа. Точность измерения объемной концентрации основных компонентов смеси 0,1 %, добавки — 0,01 %. По начальному участку записи давления определяли нормальную скорость распространения пламени. В качестве исходной была выбрана смесь водород — воздух. Третьим компонентом в смеси был пропан.

Запись давления и сигнала с фотодиода, регистрирующего самосвечение пламени, осуществлялась следующим образом. С помощью компьютера запускалась система регистрации. Через определенное время, задаваемое программой, автоматически проводилось зажигание смеси. Высоковольтный импульс напряжения, который подавался на электроды зажигания, создавал короткий импульс напряже-

ния в системе регистрации давления. По этому импульсу напряжения можно судить о начале процесса. Нормальную скорость определяли по методу [10] при условии равенства показателей адиабаты (γ) исходной смеси и продуктов сгорания. В уравнение для определения скорости входят величины $\Pi = p/p_i$, $\Pi_e = p_e/p_i$, $\tau = tS_u/a$, $\varepsilon = m + n - m/\gamma$. Здесь p , p_i , p_e — текущее, начальное и конечное давления соответственно; t — время; S_u — нормальная скорость; a — радиус сосуда; m , n — температурный и барический показатели в зависимости нормальной скорости от температуры и давления. Значение S_u находили из условия минимальности среднеквадратичного отклонения расчетного давления и полученного в эксперименте. Варьировались нормальная скорость и начало процесса горения, которое точно неизвестно. Хорошо известен только момент подачи высоковольтного импульса на электроды. Правильность определения начала процесса контролировалась по записи сигнала с фотодиода, регистрирующего самосвечение пламени. Значение S_u вычисляли по начальному участку роста давления. В качестве такового брали часть кривой от начала процесса до давления $\Pi \approx 1,2$. Так как $\Pi \approx 1$, то значение нормальной скорости практически не зависит от ε . Значения ε определяли путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетного давления от полученного экспериментально; конец процесса не использовался из-за возможности несимметричного касания стенки сосуда пламенем. Затем по уточненному значению ε определяли уточненное значение нормальной скорости.

Пределы распространения пламени определяли на установке со сферическим сосудом объемом 2 л. Газовоздушную смесь готовили непосредственно в сосуде. Газообразные компоненты дозировали с помощью U-образного (ртутного и масляного) манометра. Повышение давления в сосуде, связанное с распространением пламени по смеси, регистрировалось шлейфным осциллографом с помощью емкостного датчика давления. Смесь поджигали в центре сосуда искрой. Энергия заряженных конденсаторов составляла 1 Дж при напряжении 6 кВ. Начальная температура 20 °С, начальное давление 0,1 МПа. Точность измерения объемной концентрации основных компонентов в смеси 0,1 %, добавки — 0,01 %. Третьим компонентом в смеси водород — воздух

были азот, этиловый спирт, этилбромид, диэтиламин или диэтиловый эфир.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость максимального давления в экспериментальном сосуде при сгорании горючей газовой смеси от концентрации добавки пропана. Данные приведены только для тех концентраций добавки, для которых максимальное давление изменяется линейно при изменении количества добавки. При дальнейшем увеличении концентрации добавки максимальное конечное давление резко падает. На кривой с $[H_2] = 50\%$ в качестве примера приведена одна точка, соответствующая началу падения. Резкое падение давления обусловлено тем, что при этих значениях концентрации нормальные скорости достаточно малы и развивающийся очаг пламени успевает всплывать. При касании верхней частью очага поверхности сосуда происходит частичное гашение пламени и его поверхность резко уменьшается. Массовая скорость сгорания резко уменьшается, и на зависимости $p(t)$ появляется характерный излом. Здесь мы имеем дело с конвективным пределом [11]. Поскольку максимальное давление в сосуде в конце процесса сгорания в этом случае существенно ниже из-за теплопотерь в стенки, использование формулы для расчета нормальной скорости распространения пламени приводит к большим ошибкам. Поэтому экспериментальные данные о скоростях представлены только для тех концентраций пропана, для которых получены зависимости $p(t)$ без характерных изломов и для которых наблюдается линейная зависимость максимального давления от величины добавки D .

На рис. 2 представлены зависимости нормальной скорости распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации добавки пропана. Видно, что характер зависимости меняется при изменении начальной концентрации водорода. В богатых смесях скорость резко снижается при добавлении уже малого количества пропана. В бедных и стехиометрических смесях зависимость $S_u(D)$ можно разделить на два участка. На первом — скорость слабо зависит от количества пропана, на втором — она уменьшается с увеличением добавки. Причем чем беднее смесь, тем больше первый участок. Учитывая, что пропан является топливом, можно предположить,

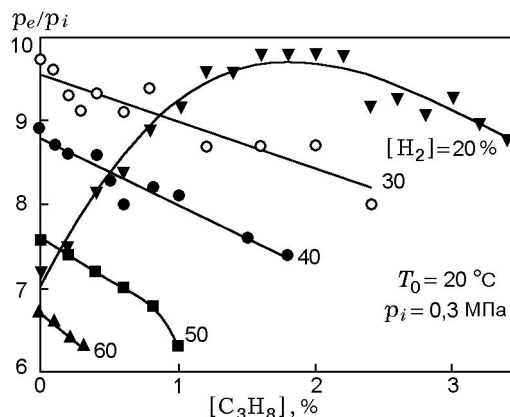


Рис. 1. Зависимость отношения p_e/p_i от объемной концентрации пропана в смеси

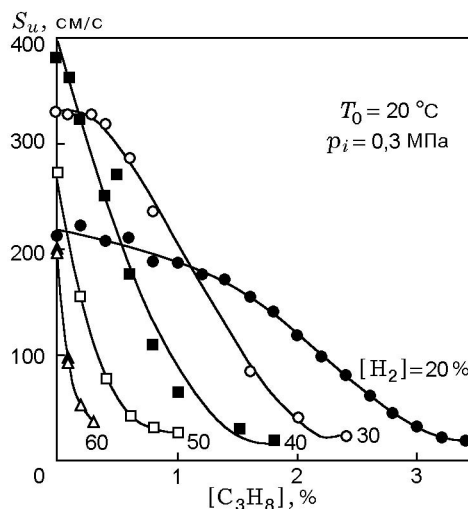
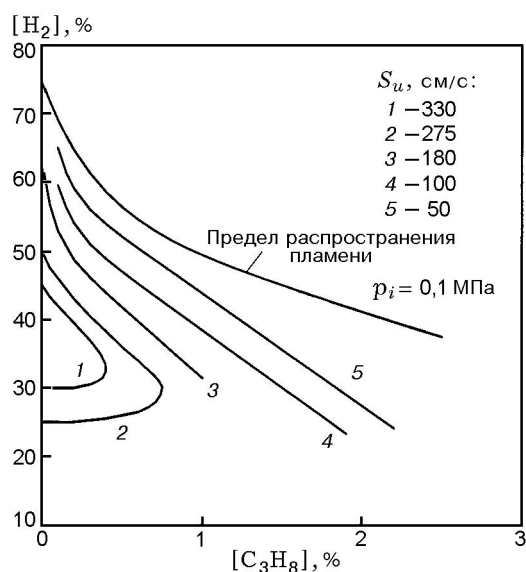


Рис. 2. Зависимость S_u от концентрации пропана в смеси

что значение S_u начнет уменьшаться тогда, когда количество пропана станет больше необходимого для реагирования с неизрасходованным кислородом, находящимся во фронте пламени. Во фронте пламени из-за различных коэффициентов диффузии водорода и пропана количество неизрасходованного кислорода может быть не равным избытку кислорода в свежей смеси. Возможно, именно этим объясняется тот факт, что поведение зависимости $S_u(D)$ для стехиометрической смеси подобно поведению нормальной скорости для бедных смесей.

Поскольку пропан обладает ингибирующим действием на водородные пламена [12], в соответствии с представлениями [3, 4], можно было ожидать, что в бедных и стехиометрических смесях на первом участке зависимость $S_u(D)$ будет иной. А именно, скорость

Рис. 3. Изолинии $S_u = \text{const}$: $T_0 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $p_i = 0,3\text{ МПа}$

при малых добавках будет понижаться, как и в богатых смесях, а затем увеличиваться или слабо изменяться с концентрацией добавки, как получено в эксперименте. Однако при малых добавках в бедные смеси водорода понижение скорости в эксперименте не наблюдается.

Полученные данные по скоростям можно представить в другом виде — см. рис. 3. Характер кривых в этом случае более простой и соответствует зависимости верхнего предела распространения пламени в смесях водород — воздух от добавок пропана. Зависимость предела от концентрации пропана имеет два характерных участка, нелинейный и линейный. Поэтому, следуя представлениям авторов работ [4, 6, 7], можно говорить о том, что добавки пропана обладают ингибирующим эффектом на пламена, распространяющиеся в смесях водород — воздух. Линейный участок есть результат проявления суммарного теплофизического влияния пропана, в которое можно включать и способность пропана давать дополнительное тепло, и способность менять теплоемкость, теплопроводность смеси, и способность к селективной диффузии с учетом влияния оставшихся атомов и радикалов и т. д. Кроме того, необходимо отметить, что даже если на линейном участке пламя «более теплое», добавка может взаимодействовать с радикалами и участвовать в химическом процессе. При этом действие добавки может быть пропорциональ-

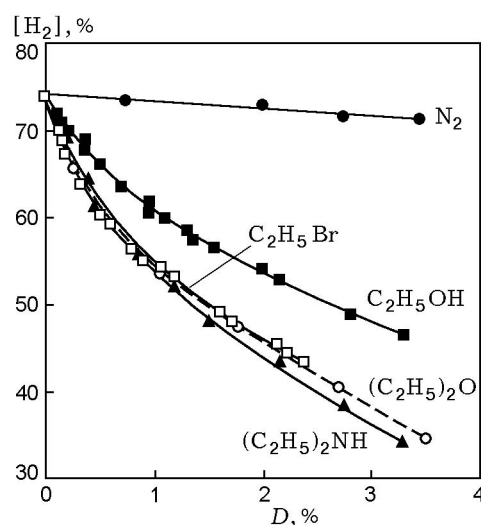


Рис. 4. Зависимость верхнего предела распространения пламени в смесях водорода с воздухом от концентрации добавки:

 $p_i = 0,1\text{ МПа}$, $T_0 = 20\text{ }^\circ\text{C}$

но ее количеству. Можно также предположить, что селективность окисления в паре водород — пропан, по-видимому, отсутствует. Этот вывод следует из того, что на зависимостях предела от концентрации третьего компонента селективность окисления проявляется характерным образом (см., например, данные для пар диброман — этан [13], метан — формальдегид [7], водород — метан [6]). Для пары водород — пропан особенностей на зависимости верхнего предела от добавки пропана, свойственных селективному окислению, нет [12].

Из представленных данных видно, что, несмотря на относительно сложный характер зависимости нормальной скорости от концентрации добавки для смесей с различным содержанием водорода, зависимость богатого предела распространения пламени от той же добавки имеет более простой вид. Такой вид в рамках предложений [1, 4, 5] позволяет разделить чисто химическое воздействие на пламя (что собственно и относится к понятию «ингибирование») и теплофизическое воздействие. Поэтому в дальнейшем мы будем исследовать ингибирование водородовоздушных пламен, взяв богатый предел распространения пламени в качестве свойства F . Из рис. 4 видно, что добавки инертного газа азота, не участвующего в реакции окисления водорода, незначительно изменяют богатый предел распространения пламени. На каждый процент добавленного азота

богатый предел уменьшается на 0,85 %. Линейный характер зависимости верхнего предела горения от концентрации добавки свойственен практически всем инертным добавкам [14]. В отличие от азота добавки этилового спирта, этилбромида, диэтиламина и диэтилового эфира существенно влияют на предел распространения пламени: 3 % добавки могут понизить богатый предел для смесей водород — воздух на 30÷40 %. Из рис. 4 следует, что нелинейный характер зависимости предела от концентрации этих добавок имеет место для концентраций до 1 %. Для концентраций выше 1 % наблюдается линейная зависимость. Будем считать, что линейная часть связана с проявлениями теплофизических свойств добавок, нелинейная часть — с вмешательством в химические процессы, протекающие во фронте пламени, путем взаимодействия со сверхравновесными радикалами. Теплофизическое воздействие пропорционально концентрации добавленного вещества, химическое обладает свойством насыщения. Обработка многочисленных экспериментальных результатов по верхним пределам распространения пламени для различных топлив и добавок показала, что экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется суммой двух функций — линейной и экспоненциальной:

$$\pi(D) = \pi_0[1 + \alpha D - \Delta(1 - \exp(-D/D_0))].$$

Для бедных концентрационных пределов в этом уравнении перед Δ должен стоять знак «плюс».

Возможность представления экспериментальной зависимости верхнего концентрационного предела π от добавки D в виде суммы двух составляющих говорит о разумности предположения о независимости теплофизической ($\Delta\pi_f$) и химической ($\Delta\pi_c$) составляющих. Теплофизическое воздействие можно характеризовать одним параметром α , равным $(1/\pi_0)(d\pi(D)/dD)$ на линейном участке: $\Delta\pi_f = \pi_0\alpha D$. Химическое воздействие $\Delta\pi_c = \pi_0\Delta(1 - \exp(-D/D_0))$ имеет свойство насыщающего действия и характеризуется параметрами Δ и D_0 . Параметр D_0 — количество вещества, требуемого для достижения насыщающего действия, Δ — глубина ингибирования, которая определяет максимально возможное изменение предела за счет воздействия только на сверхравновесные радикалы. На рис. 5 показана зависимость $\pi(D)$ и указаны параметры, ее определяющие. Таким образом, для описания

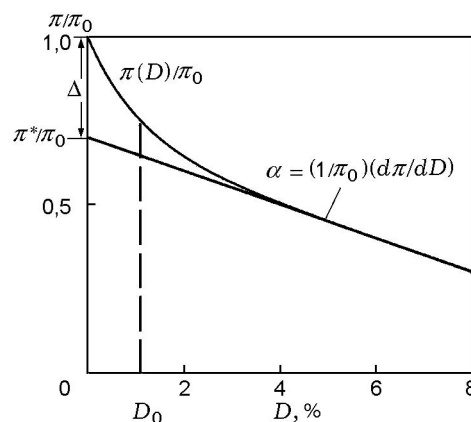


Рис. 5. Зависимость верхнего предела распространения пламени от концентрации добавки: π^* — значение предела при экстраполяции линейного участка до $D = 0$

функции $\pi(D)$ необходимо знать значения параметров α , Δ и D_0 . Независимость химического и теплофизического вкладов следует из того, что теплофизический вклад определяется на линейном участке зависимости, на котором химическое воздействие уже достигло насыщения. На нелинейном участке, когда роль сверхравновесных концентраций атомов и радикалов уменьшается, химический вклад включает в некоторой мере и вклад от изменения теплофизических параметров.

Три параметра, входящие в уравнение, характеризуют действие конкретной добавки на конкретную двухкомпонентную систему. Зная эти параметры вещества, можно определить долю теплофизического или химического вклада в изменение верхнего предела для любого значения концентрации третьего компонента, а также суммарное воздействие. Для концентрации D теплофизический вклад равен $\pi_0\alpha D$, а химический — $\pi_0\Delta(1 - \exp(-D/D_0))$.

Важным вопросом в исследовании ингибирования пламен является вопрос о сравнении эффективностей действия разных добавок. Ответ на этот вопрос зависит от цели исследования. Если речь идет о поиске наиболее эффективного ингибитора, то нужно сравнивать добавляемые вещества по всем трем параметрам. Если сравнивать вещества по их способности вмешиваться в химический процесс окисления в двухкомпонентной системе, то нужно сравнивать их по параметрам Δ и D_0 . Для полного подавления распространения пламени важна «пиковая концентрация», которая включает в себя проявление всех трех параметров.

В табл. 1 приведены значения параметров Δ , α и D_0 для ряда веществ, действующих на водородовоздушные пламена. Они расположены в порядке увеличения параметра Δ . Видно, что из перечисленных веществ наиболее активно взаимодействующим со сверхравновесными радикалами во фронте пламени в смесях водород — воздух является этилен. Однако его теплофизический вклад находится на уровне вкладов инертных добавок типа азота, фосгена, хлористого водорода. Пропан по отношению к смесям водород — воздух также проявляет ярко выраженное ингибирующее действие, т. е. он активно взаимодействует со сверхравновесными радикалами, которые образуются при окислении водорода кислородом воздуха. Можно рассматривать ситуацию и в другом плане, а именно, рассматривать вопрос о том, какое действие оказывает добавка водорода в смеси пропан — воздух. Анализируя данные по пределам, можно сделать вывод о том, что изменение верхнего предела распространения пламени в смесях пропан — воздух пропорционально концентрации добавленного водорода [12]. Это соответствует тому, что водород не вмешивается в процессы окисления пропана, имеющего свой уровень вклада сверхравновесных атомов и радикалов в механизм распространения пламени. И этот уровень не меняется с увеличением концентрации водорода в смеси до определенной доли. В принципе, можно было бы ожидать, что водород будет действовать в качестве промотора в отношении этой системы. Однако только при больших значениях добавки водород проявляет свои собственные реакционные способности. Если ввести понятие «верхний предел распространения заингибированного пламени» для смеси водород — воздух (это предел, получаемый экстраполяцией прямолинейного участка зависимости π от концентрации добавки до нулевой добавки), то для этого заингибированного предела и верхнего предела пропана выполняется правило Ле-Шателье [14]. Другими словами, эти пределы аддитивны, и соответственно на линейном участке окисление водорода идет независимо от окисления пропана.

Что касается бедных пределов, то за редким исключением они подчиняются известному правилу Ле-Шателье для пределов [14]. Таким исключением являются смеси на основе сероуглерода [17, 23, 24]. Результат обработки данных [17, 23, 24] для бедного предела в рам-

Таблица 1

Ингибитор	Δ	D_0 , %	$-\alpha\pi_0$	Источник
Азот	0	—	1,0	[18]
Азот	0	—	0,98	[30]
Азот	0	—	0,85	*
HCl	0	—	1,05	[30]
HCl	0,1	< 2	1,1	[15]
Фосген (COCl ₂)	0	—	0,98	[30]
Метиловый спирт	0,12	0,7	4,25	[15]
Этиловый спирт	0,12	—	6,5	[15]
Этиловый спирт	0,13	0,58	5,3	*
Изопропиловый спирт	0,12	—	9,9	[19]
HBr	0,14	1,7	1,9	[15]
Метан	0,15	0,5	4,41	[22]
Сероводород	0,18	< 5	3,25	[21]
Этилбромид	0,17	0,14	8,0	[16]
Этилбромид	0,19	—	—	[14]
Этилбромид	0,16	0,33	7,8	*
Диэтиламин	0,18	0,48	8,3	*
Диэтиловый эфир	0,18	0,30	10	[16]
Диэтиловый эфир	0,18	0,42	7,3	*
Сероуглерод	0,23	5	2,1	[17]
Фреон (CCl ₂ F ₂)	0,26	5	1,3	[30]
Тетраметилолово	0,27	0,2	3,0	[20]
Пропан	0,28	1	6,6	[12]
Изооктан	0,31	0,2	10,8	[19]
Этилен	0,46	4	1,3	[12]

Примечание. * — настоящая работа.

ках представлений о разделении химического и теплофизического воздействий представлен в табл. 2. Наибольшей химической составляющей в воздействии на бедные смеси сероуглерода обладает диэтилселид ($\Delta = 1,4$), наименьшей — сероводород ($\Delta = 0,43$). К наиболее сильным ингибиторам бедных смесей сероуглерода с воздухом можно отнести также тетраметилсвинец ($\Delta = 1,24$) и тетраметилолово ($\Delta = 1,24$). Углеводороды, окись углерода, водород, ацетальдегид имеют глубину ингибирования от 0,8 до 1,07.

Таблица 2

Ингибитор	Δ	$D_0, \%$	$-\alpha\pi_0$	Источ-ник
Сероводород	0,43	0,37	0,43	[23]
Ацетилен	0,81	0,17	1,27	[23]
Бензол	0,89	0,2	2,5	[13]
Этилен	0,95	0,2	1,13	[23]
Пентан	0,98	0,1	2,5	[23]
Газолин	0,98	0,1	3,35	[12]
Диэтиловый эфир	0,98	0,1	1,98	[23]
Диэтиловый эфир	0,99	0,16	2,1	[13]
Водород	0,99	1,9	0,44	[23]
Этиловый спирт	0,99	0,23	1,0	[23]
Ацетальдегид	1,04	0,43	0,92	[13]
Ацетон	1,04	0,3	1,35	[13]
Метан	1,05	0,75	0,68	[23]
Н-пентан	1,07	0,11	2,85	[23]
Тетраметилолово	1,24	0,08	2,15	[12]
Тетраметилсвинец	1,24	0,15	2,35	[12]
Диэтилселенид	1,4	0,1	1,65	[12]

В работе [5] рассматривается система метан — воздух с добавками в основном галоидоуглеводородов. Чтобы выделить физический вклад в действие добавки, авторы полагают равными нулю все константы реакций, в которых участвуют эти добавки. Тем самым считается, что добавки работают в качестве инертных разбавителей со своей теплоемкостью, теплопроводностью и т. д. Вычитая из расчетного значения скорости вклад инертного разбавления, авторы [5] получили, как они считают, вклад химического воздействия. Подход авторов к вопросу о разделении воздействия добавок на химическую и физическую составляющие не совсем правильный. Запрещая добавленному компоненту участие в реакции, авторы автоматически сокращают число теплофизических факторов влияния добавки на скорость, например, исключают фактор дополнительного тепловыделения. Выделить химический вклад в воздействие добавки методом, предложенным в [5], нельзя. Поэтому, учитывая многочисленные экспериментальные данные по влиянию добавок (в том числе и порош-

ковых [25]) на пределы распространения пламени, можно предложить другой критерий оценки эффективности, основанный на предложениях [1, 4, 5]: действие добавки должно описываться не одним параметром, как предлагает большинство авторов, а несколькими. Для теплофизического вклада, по-видимому, достаточно одного, и он определяется при условии, когда химическое воздействие достигло насыщения. Для оценки химического вклада надо два параметра — для описания уровня насыщения и количества добавки, необходимого для достижения этого насыщения. В первом приближении можно предположить, что вклад селективной диффузии пропорционален концентрации добавки. Соответственно сумма вкладов этих процессов, в том числе инертного разбавления и дополнительного энерговыведения (или сокращения энерговыведения), будет пропорциональна концентрации добавки.

Трехпараметрическое описание действия третьего компонента на процессы горения позволяет предложить следующий метод создания эффективного ингибитора. Он должен состоять, по крайней мере, из двух компонентов. Первый компонент — это собственно ингибитор, вещество с наибольшим значением параметра Δ , с малым значением D_0 . Второй компонент должен иметь наибольшее значение параметра α . Активного компонента достаточно небольшого количества, поскольку насыщение химического воздействия происходит при малых значениях концентрации D . Простой пример действия добавки, состоящей из двух компонентов — азота и этилового спирта, приведен на рис. 6. Из рисунка видно, что глубина ингибирования для этилового спирта и смеси этилового спирта с азотом одна и та же. Параметры α для этих добавок отличаются в соответствии с процентным соотношением между азотом и этиловым спиртом. Для составной добавки значение параметра D_0 выше, что связано с тем, что насыщающее действие (определяется количеством этилового спирта, а его количество в составной добавке меньше, поэтому для получения того же самого эффекта нужно добавить больше составного компонента) достигается при большем значении концентрации этой добавки, содержащей столько же этилового спирта, сколько его требуется для насыщающего действия, если бы он добавлялся без азота. По-видимому, состав 3,5 из [26] и состав для ингибитора, предложенный в [5], так-

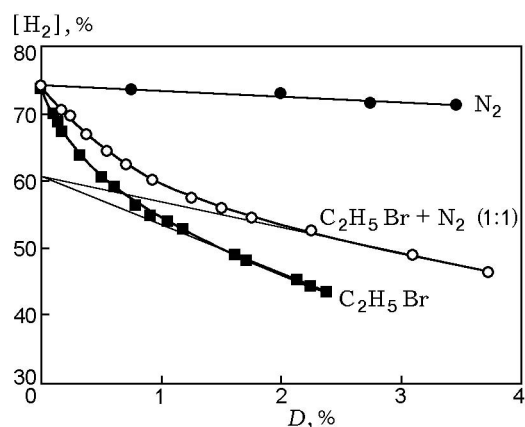


Рис. 6. Зависимость верхнего предела распространения пламени в смесях водорода с воздухом от концентрации добавки:

$p_i = 0,1$ МПа, $T_0 = 20$ °С

же основываются на этом принципе. Учитывая соотношение между компонентами составного ингибитора, можно согласиться с [27] в том, что химическое подавление может оказаться не столь важным, как считается в настоящее время. Достаточно иметь вещество с большим значением параметра α . Примером такого вещества является пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Эффективность его действия в качестве добавки в двухкомпонентные смеси [28] заключается в том, что во фронте пламени $\text{Fe}(\text{CO})_5$ легко распадается на составные части, т. е. уже в пламени дополнительно к исходному топливу из каждой молекулы добавки появляются пять молекул горючего газа CO . Происходит сильное переобогащение смеси топливным компонентом, что выводит исходную смесь из области распространения пламени уже при малых концентрациях добавки.

Из табл. 1 следует, что диапазон изменения глубины ингибирования в пламенах водород — воздух достаточно большой. И нет уверенности в том, что его наибольшее значение является максимально возможным. Наибольшая глубина ингибирования достигается, когда пламя становится чисто тепловым, т. е. когда развитие реакции после зарождения атомов и радикалов протекает по тепловому механизму. В этом случае во фронте пламени будут отсутствовать сверхравновесные концентрации атомов и радикалов. Однако вопрос о существовании чисто теплового пламени в смесях водород — воздух остается открытым. Ясно, что при давлениях выше одной атмо-

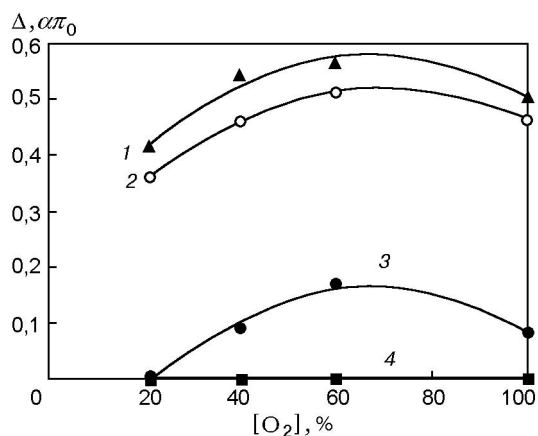


Рис. 7. Зависимость α (1, 2) и Δ (3, 4) от концентрации кислорода в смеси кислород — азот. Смеси пропан — кислород — азот:

$T_0 = 20$ °С, $p_i = 0,1$ МПа; 1, 4 — добавки $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, 2, 3 — добавки $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$

сферы цепной разветвленный механизм играет важную роль, но не очевидно, является ли он определяющим, доминирующим. Из того что малые добавки эффективных ингибиторов активно подавляют распространение пламени, не следует, что в смесях водород — воздух отсутствует чисто тепловое пламя. Если оно действительно отсутствует, то только в этом случае цепной разветвленный механизм является определяющим. Если тепловое пламя имеет место, то роль цепного разветвленного механизма сводится только к существенному увеличению значения нормальной скорости и к расширению области распространения пламени.

В рамках представлений [6–9] о разделении действия добавки на две аддитивные составляющие можно получить данные о зависимости глубины ингибирования от различных параметров. Например, на рис. 7 приведены результаты обработки данных [29] о влиянии $\text{C}_2\text{F}_4\text{ClF}$ и $\text{C}_2\text{F}_4\text{ClCl}$ на верхние пределы распространения пламени в смесях пропан — кислород — азот при различном содержании кислорода в смеси кислород — азот. На этом рисунке представлена зависимость глубины ингибирования от концентрации кислорода в искусственном воздухе. Видно, что тетрафтордихлорэтан имеет нулевую глубину ингибирования во всем исследованном диапазоне изменения концентрации кислорода. Замена в этой молекуле одного атома хлора атомом фтора существенно меняет характер действия добавки. Пентафторхлорэтан имеет ненулевую глубину

ингибирования. Она уже зависит от концентрации кислорода. Глубина ингибирования достигает максимума при 67 % кислорода в искусственном воздухе. В атмосферном же воздухе пентафторхлорэтан имеет нулевую глубину ингибирования, т. е. в этом случае добавка не действует как химический агент. Добавка $C_2F_4Br_2$ в смеси пропана с воздухом ингибирует не только верхний, но и нижний предел распространения пламени, так же как и CF_3Br [26]. Теплофизический параметр также зависит от концентрации кислорода. Отсюда можно сделать вывод о том, что характер действия конкретной добавки зависит от конкретных условий. Наличие атома фтора в молекуле добавки (например, в молекуле $C_2F_4Cl_2$) также не означает, что эта молекула будет иметь ненулевую глубину ингибирования. Молекула должна иметь определенную структуру, чтобы находящийся в ней атом фтора проявил ингибирующую активность. Среди веществ с атомами Cl, F или Br наибольшей химической активностью обладают (для воздушных смесей пропана) вещества с атомами Br.

Обработка экспериментальных данных [17] для богатых смесей сероуглерода, водорода и воздуха позволяет сделать вывод о том, что водород и сероуглерод взаимно ингибируют процессы окисления друг друга. Глубина ингибирования для водорода, ингибирующего верхний предел сероуглерода, равна 0,18. Глубина ингибирования для сероуглерода, ингибирующего верхний предел распространения пламени в смесях водорода с воздухом, равна 0,23.

Важным следствием из экспериментальных данных по влиянию добавок на пределы распространения пламени и из предложенного метода оценки эффективности действия различных добавок является возможное отсутствие промотирования процессов горения. Под промотированием здесь понимается увеличение степени влияния цепных разветвленных реакций на процессы в пламени, т. е. увеличение сверхравновесных концентраций атомов и радикалов во фронте пламени. Какую бы добавку для данного топлива мы не взяли, роль радикалов будет меньше по сравнению с пламенами исходной смеси. Если бы это было не так, глубина ингибирования Δ для богатых смесей имела бы отрицательное значение. Анализ многочисленных экспериментальных данных, полученных по влиянию добавок на пределы рас-

пространения пламени, показывает, что отрицательного значения Δ не наблюдалось. Несмотря на то, что горение водорода происходит с участием цепного разветвленного механизма, добавление водорода в смеси пропан — воздух не приводит к увеличению роли сверхравновесных концентраций атомов и радикалов в механизме распространения пламени пропана.

Таким образом, в данной работе предлагается при исследовании процессов ингибирования в качестве изучаемого свойства горючей газовой смеси использовать верхний предел распространения пламени, а в качестве параметров, характеризующих эффективность действия ингибиторов, — глубину ингибирования Δ , количество добавки с насыщающим химическим воздействием D_0 и эффективность теплофизического воздействия α . В соответствии с этим предположением и полученными экспериментальными данными можно утверждать, что в механизме распространения пламени по смесям водород — воздух при давлениях выше одной атмосферы существенную роль играют сверхравновесные концентрации атомов и радикалов, связанные с цепными разветвленными реакциями. Добавки третьего компонента в исходную смесь понижают сверхравновесную долю этих радикалов. Понижение степени влияния цепных разветвленных реакций различно для разных добавок. Из табл. 1 видно, что наибольшим влиянием на уровень сверхравновесных атомов и радикалов в пламенах водорода обладает этилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Влияние брома на скорость метановоздушного пламени при высоких давлениях // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971. С. 172–176.
2. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калачев В. И. и др. Различные кинетические режимы горения водорода в области третьего воспламенения и роль разветвления цепей // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 2. С. 117–126.
3. Денисов Е. Т., Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1997.
4. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Ингибирование водородно-воздушных пламен при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 8–13.
5. Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W. Inhibition effectiveness of halogenated compounds // Combust. Flame. 1998. V. 112. P. 147–160.

6. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** О причинах отклонения от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 135.
7. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** Об отклонениях от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 4. С. 605–607.
8. **Бабкин В. С., Вьюн А. В.** О механизме распространения пламени при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 2. С. 241–245.
9. **Акопян С. В., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.** Влияние галогенсодержащих соединений на горючесть полимеров // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 3. С. 623–625.
10. **Бабкин В. С., Бухаров В. Н., Мольков В. В.** Нормальная скорость пламени пропановоздушных смесей при высоких давлениях и температурах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 1. С. 57–64.
11. **Бабкин В. С., Вьюн А. В.** Верхний предел распространения пламени по давлению в ограниченном объеме // Горение и взрыв / Под. ред. Л. Н. Стесика. М.: Наука, 1972. С. 289–292.
12. **Wierzbka I., Karim G. A., Cheng H., Hanna M.** The flammability of rich mixtures of hydrogen and ethylene in air // J. Inst. of Energy. March, 1987. P. 3–7.
13. **Parker W. G., Wolfhard H. G.** Properties of diborane flames // Fuel. 1956. V. 35. P. 323–332.
14. **Coward H. F., Jones G. W.** Limits of Flammability of Gases and Vapors. Bulletin 503 Bureau of Mines. 1962.
15. **Dixon-Lewis R. J., Simpson R. J.** Aspects of flame inhibition by halogen compounds // 16th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst., 1976. P. 1111–1119.
16. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** Об эффекте синергизма в процессах распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 26–28.
17. **White A. G.** The burning of carbon disulfide near the limit for the propagation of flame with some remarks on the ignition point of sulfur // J. Chem. Soc. 1927. P. 793–802.
18. **Бунев В. А.** О низкотемпературном окислении смесей водород — воздух, метанол — воздух // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 2. С. 279–282.
19. **Egerton A. G.** Limits of inflammability // 4th Symp. (Intern.) on Combustion. Baltimore, Md.: Williams and Wilkins, 1953. P. 4–13.
20. **Tanafa J., Nagai J.** Inflammability of hydrogen. V. Influence of tetramethyl tin and tetramethyl lead on the limits of inflammability of hydrogen — air mixtures // J. Soc. Chem. Ind. Japan. 1928. V. 31. P. 20–23.
21. **White A. G.** Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures. II. Mixtures of more than one gas and air // J. Chem. Soc. 1925. V. 127. P. 48–61.
22. **Vincent B.** Contribution a l'etude des limites d'inflammabilite; Application aux melanges $H_2/CH_4/air$ // C. R. Acad. Sci. Paris. 1974. T. 278. Ser. B. N 18. P. 815–820.
23. **Nagai J.** Effect of combustion supressors on the limit of carbon disulfide // J. Soc. Chem. Ind. Japan. 1930. V. 33. P. 210–216 B.
24. **White A. G.** Limits for the propagation of flame in vapor-air mixture. II. Mixtures of more than one vapour and pressure // J. Chem. Soc. 1922. V. 121. P. 2561–2577.
25. **Гоголь Л. А., Кононенко К. М., Одиног Д. С. и др.** Ингибирование горения пропана аэрозолями солей металлов // Ингибирование цепных газовых реакций / Под. ред. Г. И. Ксандопуло, В. И. Веденеев. Алма-Ата, 1971. С. 205–213.
26. **Кучер В. М.** О влиянии галоидорганических соединений на пламя органических веществ // Проблемы горения и тушения. Ч. 2. Пожарная техника и тушение пожаров. М.: ВНИИПО, 1974. С. 40–55.
27. **Драйздейл Д.** Введение в динамику пожаров. М.: Стройиздат, 1990.
28. **Reinelt D., Linteris G. T., Babushok V.** Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl // Chemical and Physical Processes in Combustion. Fall Technical Meeting, Eastern States Section of The Combustion Institute, Hilton Head, South Carolina, 1996. P. 273–276.
29. **Шебеко Ю. Н., Ильин А. Б., Иванов А. В.** Экспериментальное исследование флегматизации пропана хладамонами при горении в окислительной среде с повышенным содержанием кислорода // Пожарная профилактика: Сб. науч. тр. М.: ВНИИПО, 1982. С. 72.
30. **Valkenburg J. J.** Systems of knollgas with hydrogen chloride carbonyl chloride and difluorodichloromethane ("freon") as extinguishers // Rec. Trav. Chim. Pays. Bas., 1938. V. 57. P. 1283–1293.

Поступила в редакцию 11/IV 2000 г.