

## О ПРИЧИНАХ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ПРАВИЛА ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ ДЛЯ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В. А. Бунев, В. С. Бабкин  
(Новосибирск)

Несовершенство теории пределов распространения пламени не позволяет в настоящее время решить практически важную задачу предсказания пределов для бинарных и многокомпонентных топлив [1]. Поэтому широкое распространение получили различные эмпирические зависимости. Наиболее известной из них является правило Ле-Шателье, которое дает возможность производить вычисления пределов сложной смеси на основании известных значений пределов для индивидуальных компонентов [2]

$$\sum \mu_i = 1,$$

где  $\mu_i = n_i/\pi_i$  — относительная концентрация;  $\pi_i$  — предел для  $i$ -го индивидуального топлива в объемных процентах;  $n_i$  — содержание  $i$ -го топлива в предельной смеси.

Предложенное первоначально для бедных пределов, правило Ле-Шателье позднее было распространено и на богатые [3]. Однако в ряде случаев обнаружилось значительные отклонения экспериментальных значений пределов от расчетных [3]. Можно предположить, что эти отклонения вызваны различными причинами. Одна из них описана в работе [4]. Представляет интерес дальнейшее выяснение и классификация различных типов отклонений с целью более обоснованного применения правила в каждом конкретном случае. В настоящей работе рассматриваются отклонения, связанные с химическим взаимодействием процессов окисления двух топлив, одно из которых в процессе горения проявляет ингибирующие свойства.

Один из распространенных типов отклонения от правила представлен на рис. 1. Таким отклонениям присуще наличие в некотором диапазоне концентраций  $\mu_1$  и  $\mu_2$  линейного участка в зависимости  $\mu_1$  от  $\mu_2$ , причем практически во всех известных случаях нелинейность имеет место при малых значениях концентраций одного из компонентов. Среди попыток объяснения подобных зависимостей, а также самого правила, следует отметить работу [5], согласно которой, если два топлива порознь имеют одинаковую вычисленную температуру пламени в их предельных смесях, то смеси этих двух топлив будут подчиняться правилу Ле-Шателье. Если же они не одинаковы, правило для такой пары не выполняется. При добавлении топлива, обладающего большей температурой пламени в предельной смеси, температура пламени сложной смеси будет выше наименьшей предельной. С этой точки зрения существованию линейного участка зависимости  $\mu_1$  от  $\mu_2$  отвечает постоянство

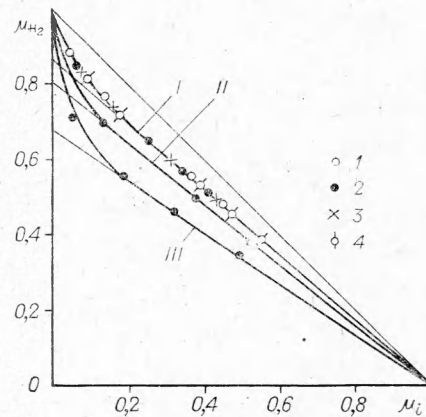


Рис. 1. Зависимость  $\mu_{H_2}$  от  $\mu_i$  в воздушных смесях.

I — спирты [8]: 1 —  $CH_3OH$ , 2 —  $C_2H_5OH$ , 3 — изопропиловый спирт, 4 —  $CH_3OH$ , настоящая работа, II —  $C_2H_5Br$  [3]; III — изооктан [8].

концентраций, а нелинейный участок связан с изменением предельной температуры от минимальной до максимальной.

Результаты работы [5] можно расширить на основе представлений, развитых в работе [6]. Скорость распространения ламинарного пламени  $S_{u0}$  при цепном механизме реакции формальдегида определяется концентрацией активных центров  $R$  и температурой  $T$  в зоне пламени

$$S_{u0} \sim \sqrt{w(R, T)}.$$

Реакция ингибитора с активными центрами, существующими в пламени в сверхравновесных концентрациях, приводит к понижению их уровня. Степень уменьшения зависит от типа и количества ингибитора. При достаточно больших концентрациях ингибирующей добавки уровень радикалов достигает минимального значения и химическое ингибирование смеси закончено. Поскольку на пределе скорость пламени практически является постоянной величиной [7], снижение концентрации радикалов при добавлении ингибитора должно приводить к росту предельной температуры. При полном химическом ингибировании эта температура достигнет максимального значения и в некотором интервале концентраций ингибитора останется постоянной. Таким образом, повышение предельной температуры, о котором говорится в [5], можно связать с уменьшением роли активных центров в процессе распространения пламени. Соответственно, правило выполняется в том случае, если роль активных центров и температурного фактора не зависит от вида топлива и соотношения концентраций  $\mu_1$  и  $\mu_2$ .

Рассмотрим некоторые особенности процесса ингибирования. Введем понятие глубины ингибирования  $\Delta\mu = 1 - \mu_0$ , где  $\mu_0$  определяется экстраполяцией линейного участка до нулевой концентрации ингибитора (см. рис. 1). Минимальный уровень активных центров в зоне пламени и, следовательно, глубина химического ингибирования зависит от типа ингибитора — второго компонента сложного топлива. Эта точка зрения подтверждается данными [8]. Действительно, для одностипных ингибиторов — метилового, этилового и изопропилового спиртов — экстраполяция линейных участков дает одно и то же значение  $\Delta\mu_{H_2} = 0,13$  ( $\sim 63\%$   $H_2$ ), в то время как для изооктана  $\Delta\mu_{H_2} = 0,32$  ( $\sim 48\%$   $H_2$ ). По данным работы [9], в воздушных смесях экстраполяция для пар  $CH_4 - CH_3Br$  и  $CH_4 - Br_2$  дает  $\Delta\mu_{CH_4} = 0,07$  ( $\sim 12,5\%$   $CH_4$ ). В последнем случае химическое ингибирование, по-видимому, связано с наличием брома или его молекулярных соединений, образующихся в пламени, а углеводородная часть молекулы  $CH_3$  является топливной добавкой.

Если данные для спиртов [8] представить в координатах  $\mu_{H_2}$  и  $\mu_{спирт}$ , то экспериментальные точки расположатся на одной линии (см. рис. 1). (Пределы для спиртов получены из данных работы [8] экстраполяцией линейных участков до нулевых концентраций водорода.) На этом же рисунке представлены результаты для метилового спирта, полученные в настоящей работе при  $T_0 = 80^\circ C$  и  $p = 1,2$  ата по методу, описанному в [4]. Несмотря на то, что все приведенные данные получены в разных условиях, разными методами и существенно отличаются по абсолютным значениям, в координатах  $\mu_1, \mu_2$  они достаточно хорошо описываются одной кривой. Аналогичные результаты получаются для пар  $CH_4 - CH_3Br$  и  $CH_4 - Br_2$ .

Из приведенных выше соображений вытекает следующее. Во-первых, представление правила Ле-Шателье в относительных координатах  $\mu_1, \mu_2$  позволяет выделить ингибирующий эффект в явном виде и, следовательно, сравнить ингибирующее действие различных добавок на пределы распространения пламени. Например, обработка в относительных координатах данных для богатого предела водородно-воздушной

смеси [3, 8, 10] дает уменьшение глубины ингибирования в следующей последовательности: изооктан, этилбромид, метан, спирты. Для бедных смесей  $\text{CS}_2$  с воздухом глубина ингибирования растет в следующем порядке: газолин или пентан, тетраметил олова или тетраметил свинца, диэтилселенид [5]. Во-вторых, правило Ле-Шателье может служить чувствительным критерием взаимного химического влияния двух реагирующих систем. Если имеется зависимость  $\mu_1$  от  $\mu_2$ , подобная представленная на рис. 1, то топливо, обладающее ингибирующим эффектом, определяется однозначно: нелинейный участок соответствует малым концентрациям ингибирующего компонента. Например, для пары топлив  $\text{C}_2\text{H}_2$ — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  в богатых смесях с воздухом нелинейный участок в зависимости предельной концентрации  $\text{C}_2\text{H}_2$  от добавки  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  соответствует области низких концентраций  $\text{C}_2\text{H}_2$ , т. е. ингибитором в данной паре является ацетилен, а не хлористый винил, как полагают в [11].

Выяснение различных типов отклонений от правила Ле-Шателье, как отмечалось, необходимо для анализа сложных отклонений, встречающихся на практике. Рассмотрим один из таких случаев. Метан считается хорошим ингибитором окисления водорода. В связи с этим для этой пары правило не должно выполняться. Согласно [10], метан при концентрациях до  $\mu_{\text{CH}_4} = 0,6$  (7%) действительно ингибирует богатые пределы распространения пламени в смесях водород — воздух (рис. 2). При добавках больше 8,5% имеется большой разброс экспериментальных точек, но, по мнению авторов [10], в этом диапазоне добавок правило выполняется. По данным [12], правило также выполняется при добавках метана больше 8,6% ( $\mu_{\text{CH}_4} = 0,7$ ). На основании этого кажущегося противоречия Фенимор [13] пришел к выводу, что правило Ле-Шателье не является чувствительным критерием взаимного химического влияния двух реагирующих систем. Однако можно дать иное объяснение этим фактам.

В работе [4] показано, что в богатых воздушных смесях водорода, метана и окиси углерода горение протекает селективно: водород выгорает преимущественно, а метан и окись углерода играют частично роль разбавителя. Поэтому можно считать, что при больших добавках метана в системе  $\text{H}_2$ — $\text{CH}_4$ —воздух возможно отклонение от правила Ле-Шателье, обусловленное селективностью процесса [4]. В действительности этот эффект проявляется совместно с ингибирующим эффектом метана.

На рис. 2 представлены данные, полученные в настоящей работе для пределов распространения пламени в богатых смесях водород — метан — воздух при  $T = 20^\circ\text{C}$  и  $p = 1$  ата. Метод определения описан в [4]. Из полученных данных следует, что при низких концентрациях метан ингибирует окисление водорода, но при достаточно больших концентрациях ингибирование перекрывается другим эффектом — преимущественным окислением водорода, приводящим к расширению области распространения пламени по сравнению с предсказанной правилом Ле-Шателье.

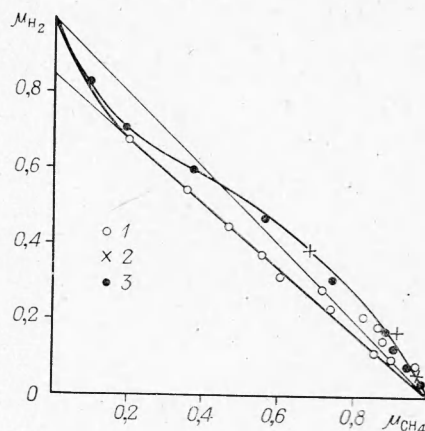


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{\text{H}_2}$  от  $\mu_{\text{CH}_4}$  (воздушные смеси).  
1 — по [10]; 2 — по [12]; 3 — настоящая работа.

Поступила в редакцию  
31/V 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Lovachev, V. S. Babkin a. o. Comb. and Flame, 1973, 20, 259.
2. Le Chatelier. Ann. mines, 1891, 19, 8, 388.
3. H. F. Coward, G. W. Jones. US Bur. Mines Bull., 1952, 503.
4. В. А. Бунев, В. С. Бабкин. ФГВ, 1973, 9, 4, 605.
5. Y. Nagai. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1930, 33, 210.
6. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн. В сб. «Ингибирование цепных газовых реакций». Алма-Ата, 1971.
7. R. F. Simmons, N. Wright. Comb. and Flame, 1972, 18, 203.
8. A. G. Egerton. Fourth Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore, 1953.
9. R. F. Simmons, H. G. Wolfhard. Trans. Farad. Soc., 1955, 51, 1211.
10. W. Devecchi. Kohlenwasserstoffgase, 1967, 2, 3, 83.
11. T. Numano, T. Kitagawa. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1962, 65, 9, 1351.
12. A. G. White. J. Chem. Soc., 1925, 127, 48.
13. C. P. Fenimore. The International Encyclopedia of physical Chemistry and chemical Physics, 1964, 19, 5, 78.
14. Н. Н. Норкин, Г. Д. Специ. Третье Всесоюзное совещание по теории горения. Т. 1. М., 1960.

УДК 536.46

### ВЛИЯНИЕ СПУТНОЙ СКОРОСТИ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФфуЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

В. К. Баев, В. А. Ясаков

(Новосибирск)

Общая зависимость длины диффузионного пламени  $L$  от параметров потока топлива и окислителя, следующая из квазиодномерного анализа, получена в работе [1]:

$$\bar{L} = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{(1 + \alpha L_0) \left( 1 + \sigma L_0 \frac{i_1^*}{i_0^*} + \frac{H_u \cdot \psi}{i_0^*} \right) \sigma \frac{\mu_0 c_p}{\mu c_p} \frac{1 + \frac{\kappa - 1}{2} M_0^2}{\kappa + \frac{\kappa - 1}{2} M^2}}{1 + \frac{1}{\kappa M_0^2} \frac{\sigma - 1}{\sigma} + m \alpha L_0 + \frac{\rho_1}{\rho_0} \left( i - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \frac{C^2 \bar{L}^3}{3 Fr}}}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность;  $\tilde{\rho}$  — некоторая характерная плотность;  $\mu$  — молекулярный вес;  $H_u$  — теплотворная способность топлива;  $i^*$  — энтальпия торможения;  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении;  $\kappa$  — показатель адиабаты;  $\alpha$  — коэффициент избытка воздуха;  $L_0$  — стехиометрический коэффициент;  $\psi$  — коэффициент полноты сгорания;  $\sigma$  — коэффициент нерасчетности истечения;  $M$  — число Маха;  $m = \frac{u_1}{u_0}$  — отношение скоростей окислителя и горючего;  $C$  — коэффициент, характеризующий расширение струи;  $\bar{L} = \frac{L}{d}$  — относительная длина пламени;  $d$  — диаметр сопла; 0 — относится к горючему; 1 — к окислителю;  $Fr = \frac{u_0^2}{d_0 g}$  — критерий Фруда ( $u_0$  — скорость истечения топлива;  $d_0$  — диаметр топливного сопла;  $g$  — ускорение свободного падения). Подробному анализу влияния подъемных сил на длину ламинарных и турбулентных