

## ОБ ОЦЕНКЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДЕЙСТВИИ СОСТАВНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ГАЗОВ

В. В. Замашиков, В. А. Бунев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, albor@ns.kinetics.nsc.ru

Предложен метод оценки синергетического эффекта, возникающего при действии составных ингибиторов на процессы распространения газовых пламен. Этот метод основан на предположении о независимости химического и теплофизического вкладов действия добавки на пределы распространения пламени. Для полного описания действия составного ингибитора необходимо три параметра: глубина ингибирования, количество добавки, требуемое для насыщения химического воздействия, и теплофизический параметр. При отсутствии синергетического эффекта глубина ингибирования составного ингибитора равна наибольшей глубине ингибирования для одного из компонентов составного ингибитора. Синергетический эффект проявляется в том, что глубина ингибирования составного ингибитора не равна максимальной глубине ингибирования одного из компонентов. Показано, что рассмотренные пары ингибиторов не обладают синергетическим эффектом.

Ключевые слова: горение газов, ингибирование, синергизм, эффективность ингибирования.

Известно, что одновременное введение двух ингибиторов может привести как к усилению, так и к ослаблению эффективности ингибирования горения газов. Классическим примером составного ингибитора, на который ссылаются во многих работах, служит смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Как показано в [1], эта смесь является более эффективным ингибитором, чем каждый компонент в отдельности. Критерием наличия синергетического эффекта считалось то, что пиковая концентрация для составного ингибитора меньше пиковых концентраций для его компонентов, т. е. совместное действие усиливает эффект действия каждого компонента и уменьшает пиковую концентрацию для составного ингибитора. При этом подразумевается, что если синергетический эффект имеет место, то обязательно пиковая концентрация меньше наименьшей из двух. Были предложены и другие методы оценки синергетического эффекта. В работе [2] синергетический эффект определяется величиной  $\beta$ , равной отношению смещения богатого концентрационного предела под действием смеси ингибиторов к сумме смещений этого предела под действием каждого составляющего. Считается, что если  $\beta = 1$ , то синергетический эффект отсутствует. Если  $\beta > 1$ , то действие одного ингибитора усиливается в присутствии другого. Применяя данный критерий, авторы [2] делают вывод о том, что смеси циклогексана с воздухом и бензола с

воздухом отличаются характером действия на них смесевых ингибиторов, состоящих из тетрафтордибромэтана и диэтиламина. При этом синергетический эффект (величина  $\beta$ ) зависит от начальной температуры и концентрации составного ингибитора. В работе [3] высказано сомнение в достоверности экспериментальных данных [2] и указано на то, что критерий для оценки синергетического эффекта, предложенный в [2], применим только тогда, когда для каждого ингибитора верхний предел смещается пропорционально его количеству. А поскольку пропорциональность имеет место не всегда, критерий из работы [2] теряет смысл. Поэтому авторы работы [3] предложили свой критерий. Он заключается в том, что сравниваются глубины ингибирования смеси ингибитора и суммы глубин ингибирования его компонентов. Если они отличаются, то синергетический эффект имеет место. По аналогии с понятием «глубина ингибирования» введено понятие «глубина синергизма». В работе [4] введены понятия «истинный эффект синергизма» и «практический синергизм». Синергизм по [4] имеет место для постоянной концентрации суммы ингибиторов  $I_0$ , если максимальное значение синергизма  $S(I_1, I_2)$  (смещение богатого предела распространения пламени) при введении двух ингибиторов  $I_1$  и  $I_2$  больше максимального значения суммы смещений при введении каждого ингибитора в отдельности в ко-

личестве до  $I_0$ . В соответствии с этим определением из данных [4] следует, что диэтиламин и тетрафтордибромэтан при объемной концентрации ингибиторов, большей 3 %, обладают синергетическим эффектом, так как смещение богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух под действием двух ингибиторов, взятых в равных количествах, больше смещения, вызванного наиболее эффективным ингибитором диэтиламином. В работе [5] критерий синергетического эффекта отличается от критерия в [3] тем, что действие составного ингибитора в случае отсутствия синергетического эффекта определяется как полусумма действий каждого компонента составного ингибитора в отдельности. В работе [6] предложен критерий для оценки синергетического эффекта, основанный на предположении о том, что при отсутствии этого эффекта действия добавок обладают аддитивными свойствами. Предположение об аддитивности позволяет использовать известное правило Ле-Шателье для пределов распространения пламени. В результате в аддитивном случае  $\pi = \alpha(\pi_1 - \pi_2) + \pi_2$ . Здесь  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi$  — предельные концентрации топлива для ингибиторов с концентрациями  $I_1^0 = I_2^0 = I^0$  соответственно,  $\alpha$  — мольная доля ингибитора 1 в составном ингибиторе. Видно, что при изменении  $\alpha$  от 0 до 1 искомая предельная концентрация топлива в смеси  $\pi$  меняется линейно от  $\pi_2$  до  $\pi_1$ . Отклонение экспериментально определенной величины предела от вычисленного значения обусловлено эффектом синергизма, а степень отклонения ( $\Delta\pi$ ) является естественной мерой этого эффекта, поскольку сравнение необходимо проводить с тем случаем, когда эффекта нет.

Одним из недостатков предложенных методов является то, что они указывают на наличие или отсутствие синергетического эффекта (в рамках предложенных критериев) для конкретной концентрации ингибитора и ничего не говорят о возможном наибольшем значении синергетического эффекта для данной пары синергистов. Критерий, предложенный в [3], предполагает, что в отсутствие синергетического эффекта глубина ингибирования составного ингибитора равна сумме глубин ингибирования компонентов. Очевидно, что это не выполняется в простом случае, когда компонентами составного ингибитора выступает одно и то же вещество. Глубина ингибирования такого составного ингибитора, в соответствии

с [3], должна равняться двум глубинам ингибирования. Это возможно только в том случае, когда глубина ингибирования компонентов составного ингибитора равна нулю. Поэтому авторы работы [3] не внесли ясности в вопрос об оценке синергетического эффекта при ингибировании составными ингибиторами.

Целью данной работы является обоснование нового метода оценки синергетических эффектов при ингибировании составными ингибиторами, основанного на трехпараметрической оценке действия ингибитора, предложенной в [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Определение пределов распространения пламени в газовых горючих смесях проводилось двумя методами. По первому методу пределы определялись на установке со сферическим сосудом объемом 2 л (метод бомбы постоянного объема). Газовоздушная смесь готовилась непосредственно в сосуде. Дозировка газообразных компонентов проводилась по U-образному ртутному и масляному манометрам. Повышение давления в сосуде, связанное с распространением пламени по смеси, регистрировалось шлейфным осциллографом с помощью емкостного датчика давления. Смесь поджигалась в центре сосуда искрой. Энергия заряженных конденсаторов составляла 1 Дж при напряжении 6 кВ. Начальная температура 293 К, начальное давление 0,1 МПа. Точность измерения объемной концентрации основных компонентов в смеси 0,1 %, концентрации ингибитора — 0,01 %. По второму методу определялись пределы распространения пламени в кварцевой трубочке с внутренним диаметром 5,1 мм и внешним диаметром 7,2 мм (метод проскока). Исходная смесь готовилась в смесителе высокого давления. Точность измерения объемных концентраций основных компонентов 0,1 %, ингибиторов — 0,01 %. Готовая смесь подавалась по трубочке и зажигалась на ее торце. Пламя либо проскакивало внутрь трубочки, либо нет. Затем скорость подачи смеси понижалась, и смесь вновь поджигалась. Скорость подачи смеси уменьшалась до нулевой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе предлагается новый подход к оценке синергетического эффекта, основанный на предположении о том, что действие

ингибитора, в том числе и составного, можно разделить на химическое и теплофизическое и описать несколькими параметрами. Действие составного ингибитора, как и однокомпонентного, в соответствии с [7] можно описать с помощью параметров  $\Delta_\Sigma$ ,  $D_{0,\Sigma}$ ,  $\alpha_\Sigma$ :

$$\pi(D) = \pi_0[1 + \alpha_\Sigma D - \Delta_\Sigma(1 - \exp(-D/D_{0,\Sigma}))].$$

Здесь индекс  $\Sigma$  означает, что параметр относится к составному ингибитору;  $\pi$  — богатый предел распространения пламени,  $\pi_0$  — богатый предел распространения пламени при  $D = 0$ ;  $D$  — концентрация ингибитора,  $D_{0,\Sigma}$  — количество вещества, требующееся для достижения насыщающего действия;  $\Delta_\Sigma$  — глубина ингибирования, этот параметр определяет максимально возможное изменение предела за счет воздействия только на цепные разветвленные реакции и снижения уровня сверхравновесных концентраций атомов и радикалов;  $\alpha_\Sigma$  — теплофизический параметр. Предположение о независимости химического и теплофизического вкладов действия добавки на пределы распространения пламени проявляется в том, что параметры  $D_{0,\Sigma}$  и  $\Delta_\Sigma$ , определяющие химическую составляющую, не зависят от теплофизического параметра  $\alpha_\Sigma$ , и наоборот.

Поскольку химическая активность ингибитора в основном определяется глубиной ингибирования, которая характеризует максимальную возможность ингибитора подавлять сверхравновесные концентрации атомов и радикалов за счет уменьшения роли цепных разветвленных реакций в пламени, то синергетический эффект должен проявиться в изменении этого параметра. В случае, когда ингибиторы обладают нулевым синергетическим эффектом, глубина ингибирования составного ингибитора должна быть равной наибольшей глубине ингибирования наиболее активного ингибитора, поскольку в этом случае компоненты не усиливают и не ослабляют действия друг друга. Другими словами, активность наиболее активного из компонентов составного ингибитора должна проявиться в полной мере. Присутствие второго менее активного компонента приводит только к увеличению значения  $D_0$  и изменению величины  $\alpha$ . Если же ингибиторы обладают синергетическим эффектом, то  $\Delta_\Sigma$  будет либо больше, либо меньше наибольшего значения  $\Delta_{\max}$ . В этом случае можно говорить о наличии положительного или отрицательного синергетического эффекта. Количественной

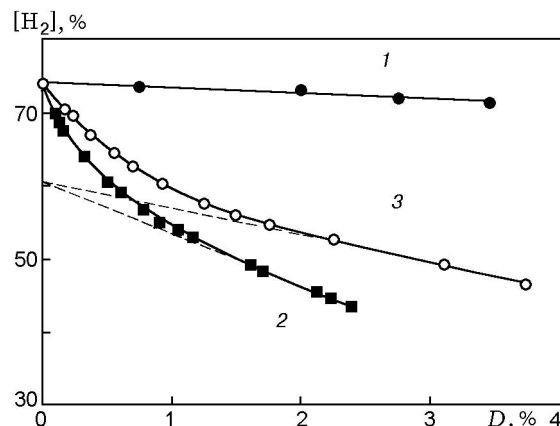


Рис. 1. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации ингибитора:

метод бомбы постоянного объема,  $p_i = 0,1$  МПа,  $T_0 = 293$  К; добавки: 1 — N<sub>2</sub>, 2 — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br, 3 — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + N<sub>2</sub> (1:1), здесь и далее на графиках приведены объемные концентрации

мерой синергетического эффекта является величина  $(\Delta_\Sigma - \Delta_{\max})/\Delta_{\max}$ .

Один из самых простых случаев при изучении влияния составных ингибиторов является случай, когда пара ингибиторов состоит из инертных газов. Глубина ингибирования такого составного ингибитора, как и его отдельных компонентов, равна нулю, т. е. ингибиторы не влияют на химические процессы в пламени. Соответственно компоненты составного ингибитора не оказывают взаимного влияния на действия друг друга. Теплофизическое воздействие составного ингибитора определяется в соответствии с долей каждого компонента в составном ингибиторе. Отсюда следует, что в случае синергетической пары инерт — инерт  $\Delta_\Sigma = 0$ ,  $D_{0,\Sigma} = \infty$ ,  $\alpha_\Sigma = \beta\alpha_1 + (1 - \beta)\alpha_2$ . Здесь  $\beta$  — доля первого компонента в составном ингибиторе.

Более сложным является случай, когда в паре ингибиторов только один компонент инертный, а второй обладает вполне определенным химическим воздействием на процессы в пламени (глубина ингибирования  $\Delta \neq 0$ ). Если исходить из модели, изложенной в [7], то ясно, что инертный компонент не только не будет оказывать самостоятельного химического воздействия на процессы в пламени, но и не будет мешать действовать второму компоненту составного ингибитора. Другими словами, отсюда следует, что  $\Delta_\Sigma = \Delta$ . Параметр  $D_{0,\Sigma}$  для составного ингибитора будет больше

$D_0$  для химически активного ингибитора, и его можно вычислить по формуле  $D_{0,\Sigma} = D_0/\beta$ , где  $\beta$  — доля химически активного ингибитора в составном ингибиторе. Естественно, что  $\alpha_\Sigma = \beta\alpha_1 + (1 - \beta)\alpha_2$ . Этот случай был проверен экспериментально на примере пары бромэтан — азот. Отношение компонентов 1:1, т. е.  $\beta = 0,5$ . Пределы определялись по методу бомбы постоянного объема. Оказалось (рис. 1), что глубина ингибирования составного ингибитора ( $\Delta_\Sigma = 0,164$ ) не изменилась и осталась равной глубине ингибирования бромэтана ( $\Delta_{C_2H_5Br} = 0,164$ ). Значение  $D_{0,\Sigma} = 0,66$  % увеличилось, как и ожидалось, в два раза по сравнению с  $D_{0,C_2H_5Br} = 0,33$  %. Теплофизические воздействия определяются в соответствии с выражением  $\alpha_\Sigma = (\alpha_1 + \alpha_2)/2 = -0,058$ . В пределах ошибок экспериментальное значение  $\alpha_\Sigma = -0,057$  равно вычисленному. Обработка экспериментальных данных [8] для смесей метан — воздух и добавок  $CO_2$ ,  $C_2H_5Br$ , состава «3,5» (смесь 30 % (по массе)  $CO_2$  с  $C_2H_5Br$ ) показала, что и в этом случае глубина ингибирования составного ингибитора равна глубине ингибирования химически активного компонента  $C_2H_5Br$ , а экспериментальное значение теплофизического параметра  $\alpha_\Sigma$  для составного ингибитора равно расчетному.

Таким образом, если в составном ингибиторе имеется один инертный компонент, то глубина ингибирования составного ингибитора равна глубине ингибирования химически активного компонента и не зависит от его содержания в составном ингибиторе. Параметры ингибирования  $D_{0,\Sigma}$  и  $\alpha_\Sigma$  зависят от доли активного компонента  $\beta$ . Естественно, что пара «химически активный компонент — инертный компонент» не обладает синергетическим эффектом, т. е. действие одного не усиливается и не ослабляется действием другого.

Более сложным является случай, когда каждый компонент составного ингибитора обладает химической активностью и характеризуется соответствующим набором параметров:  $\Delta_1$ ,  $D_{0,1}$ ,  $\alpha_1$  и  $\Delta_2$ ,  $D_{0,2}$ ,  $\alpha_2$ .

На рис. 2 приведены данные о влиянии составного ингибитора на пределы распространения пламени в богатых смесях водород — воздух, полученные методом проскока. Составной ингибитор состоит из метана и пропана в соотношении 2:1. В соответствии с работой [7] глубина ингибирования метана в смесях водород — воздух  $\Delta = 0,15$ , пропана —  $\Delta = 0,28$ .

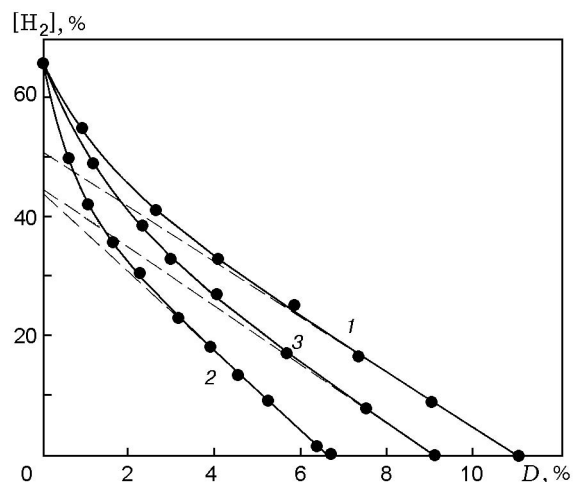


Рис. 2. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации ингибитора:

метод проскока,  $T_0 = 290$  К,  $p_i = 0,1$  МПа, добавки: 1 — метан, 2 — пропан, 3 — составной ингибитор метан — пропан (2:1)

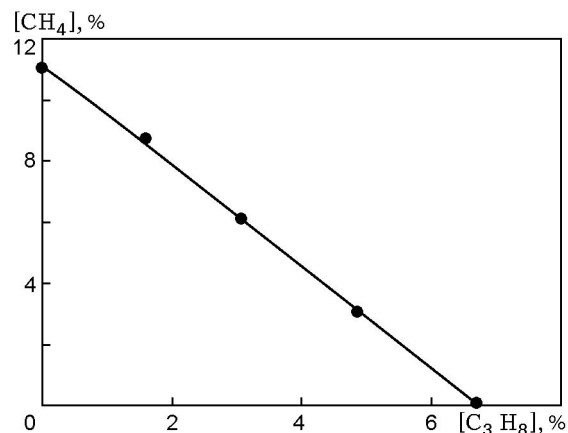


Рис. 3. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях метан — воздух от концентрации пропана:

метод проскока,  $p_i = 0,1$  МПа,  $T_0 = 293$  К

То есть по отдельности и метан, и пропан являются химически активными добавками, которые понижают, в разной степени, уровень сверхравновесных концентраций атомов и радикалов в пламени водорода. Глубины ингибирования метана и пропана, полученные методом проскока, несколько иные. Из полученных экспериментальных данных следует, что глубины ингибирования составного ингибитора и пропана одинаковы. Другими словами, химическое воздействие составного ингибитора в данном случае определяется пропаном. В соот-

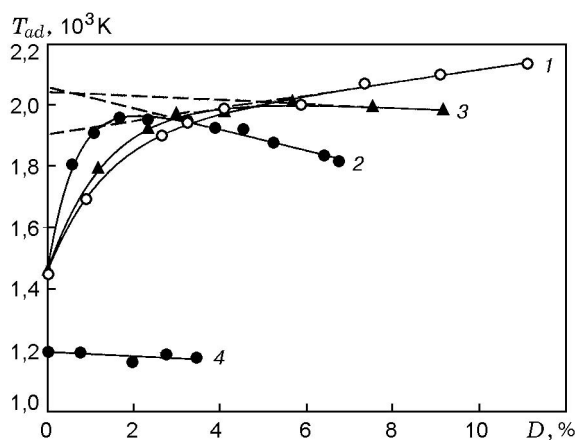


Рис. 4. Зависимость адиабатической температуры пламени на пределе распространения от концентрации ингибитора:

1-3 — условия рис. 2, 4 — азот, условия рис. 1

ветствии с предлагаемым методом оценки синергетического эффекта пара компонентов метан — пропан, действующих одновременно на богатые пределы распространения пламени в смесях водород — воздух, не обладает синергетическим эффектом. Концентрация составного ингибитора  $D_{0,\Sigma}$ , для которой имеет место насыщение химического действия, больше, чем у пропана. Для самой же пары метан — пропан (система метан — пропан — воздух) выполняется правило Ле-Шателье, т. е. смешение богатых предельных смесей в любой пропорции дает предельную смесь. Это видно из рис. 3, на котором представлены полученные методом проскока богатые пределы распространения пламени в смесях, содержащих метан, пропан и воздух. Выполнение правила Ле-Шателье для богатых пределов распространения пламени для метана и пропана говорит о том, что пропан не является ингибитором для метана, а метан не является ингибитором для пропана.

Адиабатическая температура пламени, рассчитанная в соответствии с [9] для предельных смесей, содержащих метан, пропан и воздух, также линейно меняется при изменении состава от чистого метана с предельной температурой 2141 К до чистого пропана с предельной температурой 1817 К. Адиабатическая температура пламени для предельных смесей водород — воздух при добавлении метана и пропана вначале растет экспоненциально, затем изменяется по линейному закону (см. рис. 4). Экспоненциальная часть зависимости связана, по-видимому, с уменьшением уровня

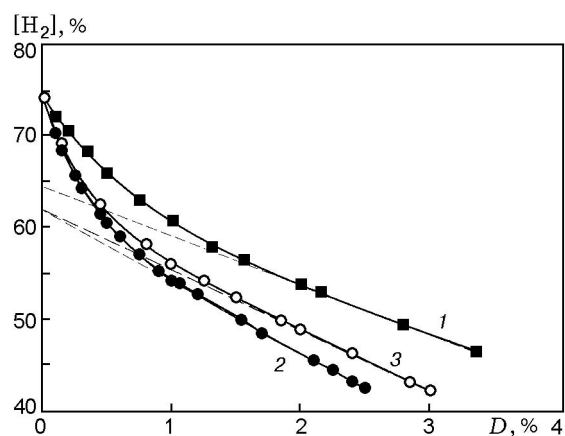


Рис. 5. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации ингибитора:

метод бомбы постоянного объема,  $p_i = 0,1$  МПа,  $T_0 = 293$  К; добавки: 1 —  $C_2H_5OH$ , 2 —  $C_2H_5Br$ , 3 —  $C_2H_5Br + C_2H_5OH$  (1:1)

сверхравновесных концентраций атомов и радикалов. Уменьшение роли неравновесных атомов и радикалов в процессе распространения пламени приводит к резкому увеличению температуры пламени на пределе. Добавление азота в смеси водород — воздух приводит к уменьшению предельной концентрации водорода, однако адиабатическая температура пламени на пределе практически не меняется (рис. 4, прямая 4). Этот результат согласуется с данными работы [10], в которой показано, что адиабатическая температура пламени для богатых пределов распространения пламени в смесях метан — воздух и пропан — воздух практически не изменяется при добавлении в эти смеси  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, фреона  $CHF_3$ , не обладающих химической активностью ( $\Delta = 0$ ). В [10] также считается, что сильное увеличение предельной адиабатической температуры связано с химической активностью добавляемых ингибиторов.

На рис. 5 представлены данные для пары ингибиторов этиловый спирт — бромэтан, полученные в бомбе постоянного объема. Глубина ингибирования этилового спирта  $\Delta_{C_2H_5OH} = 0,13$ ,  $\alpha = -0,07$ ,  $D_0 = 0,58$  %, бромэтана —  $\Delta_{C_2H_5Br} = 0,16$ ,  $\alpha = -0,106$ ,  $D_0 = 0,32$  %. Глубина ингибирования составного ингибитора этиловый спирт — бромэтан (соотношение 1:1)  $\Delta_{\Sigma} = 0,16$ , т. е. такая же, как и у бромэтана, наиболее активного из двух компонентов. В рамках предложенного метода ингибиторы

этиловый спирт — бромэтан не обладают синергетическим эффектом при добавлении их в смеси водород — воздух. Теплофизический параметр ( $\alpha_{\Sigma} = -0,09$ ) в пределах точности эксперимента совпадает с рассчитанным ( $-0,088$ ).

Предлагаемый метод оценки синергетического эффекта можно применить для обработки уже известных в литературе данных о влиянии составных ингибиторов на пределы распространения пламени.

В работах [4, 5] предложено два метода оценки. В соответствии с одним из них действие составного ингибитора равно сумме действий его составляющих, если синергетический эффект равен нулю. В соответствии с предложенным в [7] методом оценки эффективности ингибирования метод оценки синергетического эффекта [4, 5] дает

$$\begin{aligned} \delta_{\Sigma}(D) &= \delta_1(D/2) + \delta_2(D/2) = \\ &= \alpha_1 D/2 + \alpha_2 D/2 - \Delta_1(1 - \exp(-D/2D_{0,1})) - \\ &\quad - \Delta_2(1 - \exp(-D/2D_{0,2})). \end{aligned}$$

Здесь  $\delta_{\Sigma}$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  — изменение предела для составного ингибитора и его составляющих. Из этого соотношения видно, что глубина ингибирования составного ингибитора должна равняться сумме глубин ингибирования компонентов. Однако если второй компонент тождественен первому, то глубина ингибирования такого составного ингибитора равна глубине ингибирования отдельного ингибитора, а не сумме глубин, как это следует из предложенного в [4] метода оценки.

В [5] считается, что в отсутствие синергетического эффекта смещение богатого предела распространения пламени под действием составного ингибитора определяется как полусумма смещений предела под действием каждого ингибитора в отдельности. В соответствии с предложенным в [7] методом оценки эффективности действия ингибиторов на пределы распространения пламени метод оценки [5] дает

$$\begin{aligned} \delta_{\Sigma}(D) &= (\delta_1(D) + \delta_2(D))/2 = \\ &= (\alpha_1 + \alpha_2)D/2 - (\Delta_1/2)(1 - \exp(-D/D_{0,1})) - \\ &\quad - (\Delta_2/2)(1 - \exp(-D/D_{0,2})). \end{aligned}$$

Из этого выражения следует, что  $\Delta_{\Sigma} = \Delta_1/2 + \Delta_2/2$ . Такой подход к оценке смещения предела под действием составного ингибитора, по видимому, тоже не верен, поскольку для случая, когда второй компонент имеет нулевую

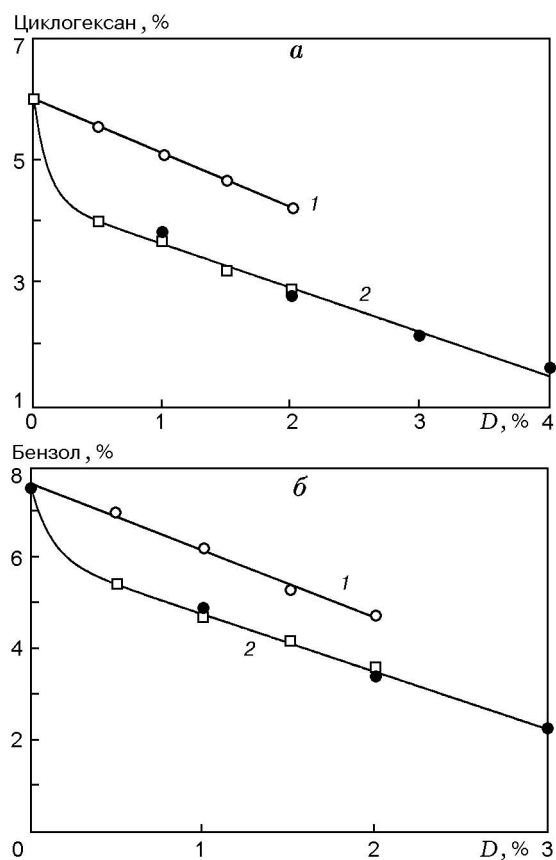


Рис. 6. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях циклогексан — воздух (а) и бензол — воздух (б) от концентрации ингибиторов (обработка данных [2]):

1 — диэтиламин, 2 — тетрафтордибромэтан (□) и составной ингибитор (●, диэтиламин — тетрафтордибромэтан 1:1),  $T_0 = 333$  К,  $p_i = 0,1$  МПа

глубину ингибирования (инертный компонент), глубина ингибирования составного ингибитора должна равняться глубине ингибирования первого компонента, а не половине ее, как получается, если следовать [5].

Таким образом, в случае, когда синергетический эффект отсутствует, изменение богатого предела распространения пламени нельзя рассматривать ни как полусумму действий ингибиторов, ни как сумму их действий. И в том и в другом случае получаются выводы, которые в рамках предлагаемого метода оценки синергетического эффекта противоречат простейшим вариантам.

На рис. 6 приведена обработка данных работы [2], в которой рассматривался эффект совместного действия двух ингибиторов: диэтиламина и тетрафтордибромэтана. В соответст-

вии с предлагаемой в работе [2] оценкой степени синергизма эти добавки обладают синергетическим эффектом, т. е. усиливают ингибирующее действие друг друга. Если же следовать трехпараметрическому описанию действия ингибитора, предложенному в [7], то обработка экспериментальных данных [3] для смесей бензол — воздух и циклогексан — воздух показывает, что диэтиламин понижает богатый предел распространения пламени пропорционально концентрации добавки ингибитора. Другими словами, диэтиламин проявляет только теплофизические свойства, но не уменьшает роль активных атомов и радикалов. Характер влияния тетрафтордибромэтана другой. Уже достаточно малые объемные концентрации (до 0,5 %) сильно снижают богатый предел. Тетрафтордибромэтан имеет четко выраженную глубину ингибирования  $\Delta$  и свое значение  $D_0$ . Составной ингибитор, состоящий из диэтиламина и тетрафтордибромэтана в равной пропорции, как показывает обработка экспериментальных данных [2] (см. рис. 6), имеет ту же глубину ингибирования, что и тетрафтордибромэтан, теплофизический параметр  $\alpha_\Sigma$  соответствует величине, полученной из условия независимости проявления теплофизических свойств компонентов составного ингибитора. Отсюда можно сделать вывод о том, что в рамках предлагаемого метода диэтиламин и тетрафтордибромэтан являются составными ингибиторами с нулевым синергетическим эффектом, т. е. действие одного не усиливается и не уменьшается другим. Вывод авторов [2] о том, что циклогексан и бензол сильно отличаются друг от друга по отношению к действию ингибиторов, по-видимому, ошибочен. Естественно, ошибочен также и вывод в [2] о сильной зависимости эффекта синергизма от концентрации ингибитора и начальной температуры смеси. Соответственно диэтиламин не является химически активным ингибитором и имеет нулевую глубину ингибирования. Его можно отнести к разряду флегматизаторов для смесей бензола и циклогексана с воздухом, хотя в смесях водорода с воздухом он имеет вполне определенную глубину ингибирования ( $\Delta = 0,18$  [7]) и в этом случае является химически активной добавкой. Отсюда следует, что в природе нет одних и тех же эффективных ингибиторов для всех горючих смесей. Необходимо для каждой смеси искать свой эффективный ингибитор.

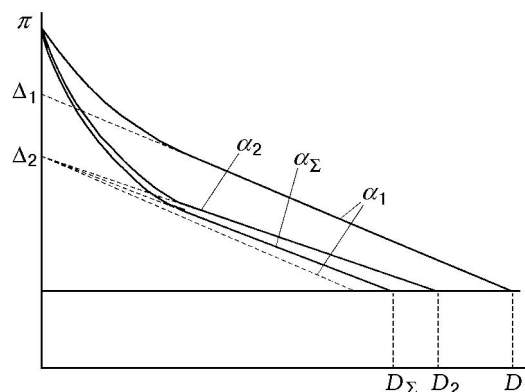


Рис. 7. Схематическое изображение областей распространения пламени для горючей смеси при добавлении ингибиторов 1 и 2 и составного ингибитора из компонентов 1 и 2:

$D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_\Sigma$  — пиковые концентрации

В работе [3] приведены экспериментальные данные для смесей пропан — воздух, которые позволяют утверждать, что теплофизический параметр  $\alpha$  для составного ингибитора может отличаться от рассчитанного из условия аддитивности. Компоненты составного ингибитора анилин и тетрафтордибромэтан имеют разные глубины ингибирования, а составной ингибитор, состоящий из 80 % тетрафтордибромэтана и 20 % анилина, имеет глубину ингибирования такую же, как у анилина, наиболее химически активного компонента. Тетрафтордибромэтан для смесей пропан — воздух является менее химически активным, у него глубина ингибирования меньше, чем у анилина. Из данных [3] следует также, что и при других соотношениях между анилином и тетрафтордибромэтаном глубина ингибирования составного ингибитора равна глубине ингибирования анилина. Другими словами, в соответствии с предложенным в настоящей работе методом оценки синергетического эффекта для пары анилин — тетрафтордибромэтан отсутствует. Однако теплофизический параметр для составного ингибитора не соответствует принципу аддитивности действий каждого компонента составного ингибитора. Если в [3] нет экспериментальной ошибки или опечатки, то синергетический эффект данной пары в смесях пропан — воздух связан не с химическими, а с теплофизическими факторами.

При отсутствии синергетического эффекта пиковая концентрация для составного ингибитора  $D_\Sigma$  может быть как меньше, так и

больше наименьшего значения  $D_2$  (рис. 7). Пиковая концентрация составного ингибитора будет меньше наименьшей пиковой концентрации компонентов, если теплофизический параметр для наиболее активного ингибитора будет меньше (по абсолютной величине) теплофизического параметра для менее активного. Поэтому критерий наличия или отсутствия синергетического эффекта для пары ингибиторов, основанный на определении пиковой концентрации [1], требует дополнительного обоснования.

Таким образом, в данной работе предложен метод оценки синергетического эффекта для составного ингибитора. Он основан на оценке эффективности действия ингибиторов, предложенной в работе [7]. В соответствии с этим методом синергетический эффект имеет место в том случае, если глубина ингибирования составного ингибитора не равна наибольшей глубине ингибирования для компонентов. Количественной мерой синергетического эффекта может служить величина  $(\Delta_{\Sigma} - \Delta_{\max})/\Delta_{\max}$ . В соответствии с предложенным методом рассмотренные пары ингибиторов  $C_2H_5Br-N_2$ ,  $CH_4-C_3H_8$ ,  $C_2H_5OH-C_2H_5Br$  для смесей водород — воздух и пара диэтиламин — тетрафтордибромэтан для смесей бензола и циклогексана с воздухом обладают нулевым синергетическим эффектом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Jorissen W. P. and Kaiser G. M.** Regions of reaction. XV. The influence of mixtures of carbon dioxide and carbon tetrachloride vapor on the flammability of a methane — air mixture // *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*. 1927. V. 46. P. 372–373.
2. **Новикова С. П., Карпинский Б. В., Ксандопуло Г. И.** Эффект синергизма при ингибировании горения углеводородных смесей // *Ингибирование цепных газовых реакций*. Алмата, 1971. С. 125–137.
3. **Клименко А. С., Кондрашова И. И., Рывкин А. М., Шварцман Н. А.** Синергетические явления при искровом зажигании предельных пропано- и метано-воздушных смесей // *Физика горения и взрыва*. 1979. Т. 15, № 2. С. 20–27.
4. **Карпинский Б. В., Рябкин Ю. А., Мансуров З. А. и др.** О механизме эффекта синергизма в процессе горения водорода с добавками диэтиламина и тетрафтордибромэтана // *Горение и взрыв: Материалы Третьего всесоюз. симпози. по горению и взрыву*. М.: Наука, 1972. С. 716–719.
5. **Ксандопуло Г. И.** Химия пламени. М.: Химия, 1980.
6. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** Об эффекте синергизма в процессах распространения пламени // *Физика горения и взрыва*. 1978. Т. 14, № 6. С. 26–28.
7. **Заматицков В. В., Бунев В. А.** Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // *Физика горения и взрыва*. 2001. Т. 37, № 4. С. 15–24.
8. **Кучер В. М.** О влиянии галоидорганических соединений на пламя органических веществ / *Проблемы горения и тушения (материалы II Всесоюз. науч.-техн. конф.) Ч. II. Пожарная техника и тушение пожаров*. М., 1974. С. 40–55.
9. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories SAND89-8009B, UC-706, 1989.
10. **Naoshi Saito, Yuko Saso, Chihong Liao, et al.** Flammability peak concentration of halon replacements and their function as fire suppressants // *Halon Replacements, Technology and Science / Andrzej W. Miziolek and Wing Tsang (Eds)*. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1995. P. 243–257.

*Поступила в редакцию 20/IV 2001 г.*