

ОБ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ ПРАВИЛА ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ ДЛЯ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В. А. БУНЕВ, В. С. БАБКИН

(Новосибирск)

Согласно известному правилу Ле-Шателье, многокомпонентная смесь, составленная из нескольких смесей предельного состава, взятых в произвольных соотношениях, также является предельной [1]. Содержание i -го компонента топлива в такой смеси соответствует условию

$$\sum_i \frac{n_i}{\pi_i} = 1,$$

где π_i — предельная концентрация (в объемных процентах) i -го компонента топлива в бинарной смеси с воздухом или кислородом; n_i — процентное содержание i -го компонента топлива в сложной смеси предельного состава.

Правило Ле-Шателье не имеет достаточного научного обоснования, но широко применяется для оценки одного из основных параметров взрывобезопасности горючих смесей — предела распространения пламени в сложных смесях. Необходимым условием выполнения правила является условие аддитивности горючих свойств компонентов сложной смеси. Под аддитивностью подразумевается, что процессы окисления компонентов топлива не оказывают взаимного каталитического или ингибирующего влияния в пламени [1]. В литературе имеется много примеров, когда правило Ле-Шателье не выполняется, однако анализу причин отклонения уделяется недостаточно внимания. В частности, не ясен вопрос, связаны ли отклонения от правила с взаимным влиянием процессов окисления компонентов топлива или с тем, что условие аддитивности не является достаточным. В настоящей работе рассмотрен ряд примеров, когда характер отклонения от правила Ле-Шателье дает основание предполагать, что одной из причин невыполнения правила является конкурентное, или селективное, окисление одного из компонентов топлива.

Сложная структура зоны пламени с предпочтительным окислением одного из топлив, по-видимому, является довольно распространенным явлением. Например, при горении смеси пропана и диборана, при недостатке кислорода последний распределяется между быстро горящим дибораном и медленно горящим пропаном так, что диборан опережает горение пропана [2]. В результате в зависимости нормальной скорости пламени от состава для топлива, состоящего из 85% пропана и 15% диборана, имеется два максимума. Находящийся в богатой области максимум, согласно [2], соответствует смеси, в которой диборан находится в стехиометрическом соотношении с кислородом, если рассматривать пропан как разбавитель. Другим примером сложной смеси с двумя максимумами скорости в зависимости от состава может служить смесь газаolina и эфира с воздухом [3]. Здесь первый максимум лежит вблизи стехиометрии, а второй расположен в богатых смесях. Существуют также данные по медленному окислению, указывающие на наличие условий, при которых происходит преимущественное окисление одного из двух топлив. Согласно [4], при температурах больше 300°С изо-гептен менее реакционноспособен, чем n -гептан, и воспламеняемость смеси контролируется концентрацией n -гептана.

В настоящей работе для опытов были выбраны богатые смеси метан — формальдегид — воздух, поскольку формальдегид является активным промежуточным продуктом окисления метана и считается более реакционноспособным. Поэтому можно ожидать, что при недостатке кислорода будет происходить преимущественное окисление формальдегида, а метан окажется частично в роли инертного разбавителя. При этом процесс распространения пламени будет определяться формальдегидом.

Пределы распространения пламени в сложных смесях определялись в условиях, аналогичных описанным в работе [5]. Горючая смесь, приготовленная в смесителе при относительно низкой температуре, перепускалась в нагретый сферический реактор объемом 3 л. После перепуска смесь поджигалась в центре реактора емкостной искрой с энергией 1—2 Дж (разрядный промежуток 3 мм). За предел распространения пламени принималось значение концентрации топлива в смеси с воздухом, для которой повышение давления в реакторе в результате сгорания составляло 0,1 ата. Сравнение с литературными данными показывает, что при таком определении полученные результаты соответствуют пределам распространения пламени снизу вверх в вертикальных трубах [5].

Для анализа полученных результатов удобно воспользоваться правилом Ле-Шателье, записанным в виде

$$n_1 = -\frac{\pi_1}{\pi_2} n_2 + \pi_1.$$

Из этой формулы следует, что между n_1 и n_2 должна существовать линейная связь, если правило выполняется.

Как следует из полученных результатов, представленных на рис. 1, для богатых смесей метан — формальдегид — воздух правило Ле-Шателье не выполняется. При малых концентрациях формальдегид несколько промотирует окисление метана. Начало наиболее существенного отклонения наблюдается при концентрациях формальдегида 6—7%. Эти значения соответствуют бедному пределу распространения пламени в смесях формальдегид — воздух [6], если считать метан инертным разбавителем. Поэтому мож-

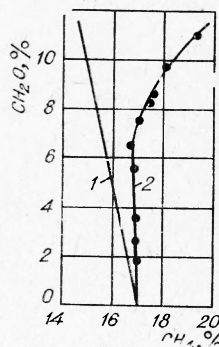


Рис. 1. Зависимость $n_{\text{CH}_2\text{O}}$ от n_{CH_4} при $T_0 = 150^\circ\text{C}$ и $p_0 = 1,2$ ата. 1 — по правилу Ле-Шателье; 2 — экспериментальные данные.

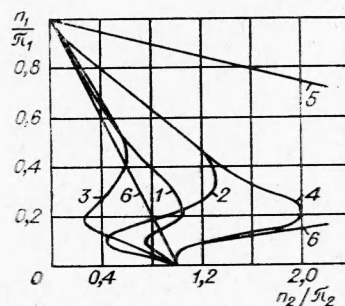


Рис. 2. Зависимость n_1/π_1 от n_2/π_2 для следующих пар топлив.

1 — $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ [7]; 2 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ [8]; 3 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [8]; 4 — $\text{C}_2\text{H}_2-\text{CH}_4$ [7]; 5 — $\text{C}_4\text{H}_2-\text{C}_3\text{H}_4$ [9]; 6 — по правилу Ле-Шателье.

но предположить, что при концентрациях больше 6—7% формальдегид определяет распространение пламени в богатых смесях метан — формальдегид — воздух.

На рис. 2 приведены обработанные в координатах n_1/π_1 , n_2/π_2 литературные данные по богатым пределам распространения пламени для ряда бинарных топлив. Видно, что все семейство кривых обладает определенным характером отклонения от правила Ле-Шателье (см. рис. 2, 6), согласующимся с представлением о предпочтительном окислении одного из топлив. Например, аналогично формальдегид-метановым смесям в смесях сероводород — метан — воздух резкое расширение области распространения пламени начинается с концентрации 4,4% сероводорода, соответствующей нижнему пределу распространения пламени в смесях сероводород — воздух.

В высокотемпературных пламенах основные химические реакции обычно протекают почти одновременно, составляя единую зону. В низкотемпературных пламенах при горении околопредельных смесей реакции с большей энергией активации могут не заканчиваться в основной базе. Это приводит к разделению процессов окисления, обладающих различными энергиями активации. Такая ситуация возможна и в сложных смесях, содержащих два или несколько топлив, окисление которых характеризуется различными эффективными энергиями активации. В этом случае распространение пламени и соответственно предел для сложной смеси будет определяться более реакционноспособным топливом, окисляющимся в первую очередь. Определяющая роль одного из топлив возможна также и в том случае, если топлива образуют пламена различных типов. Например, как видно из рис. 2, пламя распада ацетилена при некоторых условиях определяет предел воспламенения в смеси ацетилен — метан — воздух; при наличии в смеси топлива, образующего холодное пламя, предел может определяться распространением холодного пламени. Поскольку при селективном окислении ингибирующее или промотирующее влияние одного процесса окисления на другой не всегда имеет место, условие аддитивности горючих свойств компонентов сложной смеси не является достаточным.

Поступила в редакцию
10/II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972, стр. 190.
 2. W. G. Berl, D. Dembrow. Nature. 1952, **170**, 367.
 3. Е. А. Чудаков. Сгорание в транспортных поршневых двигателях. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 21.
 4. С. F. Cullis, A. Fish, J. F. Gibson. Proc. Roy. Soc., 1969, **311A**, 1505, 253—266.
 5. В. А. Бунев. ФГВ, 1972, **8**, 1.
 6. В. А. Бунев, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1966, **2**, 4.
 7. A. G. White. J. Chem. Soc., 1925, **127**, 48—61.
 8. A. G. White. J. Chem. Soc., 1922, **121**, 2561—2572.
 9. Р. Я. Муший, Ф. Б. Мошкович и др. ЖПХ, 1968, **41**, 5.
-