

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

В. В. Замашников, 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 смесевых ингибиторов 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

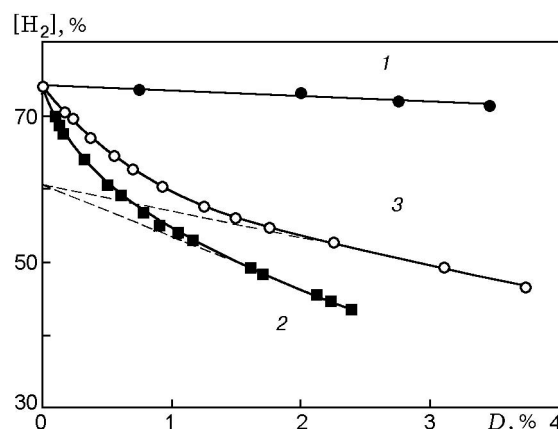


Рис. 1. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации ингибитора:

метод бомбы постоянного объема,  $p_i = 0,1$  МПа,  $T_0 = 293$  К; добавки: 1 —  $N_2$ , 2 —  $C_2H_5Br$ , 3 —  $C_2H_5Br + N_2$  (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