

А. И. РОЗЛОВСКИЙ

О МЕСТЕ МИНИМУМА КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЯ НА КРИВОЙ ПРЕДЕЛОВ ВЗРЫВАЕМОСТИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 25 IV 1973)

Известно, что для тройных смесей горючее — окислитель — инертный компонент существует минимальная концентрация окислителя, вплоть до которой система может оставаться горючей. В случае меньшего содержания окислителя устойчивое горение невозможно при любом соотношении содержаний двух других компонентов. Эта особенность широко используется в технологических задачах: контроль за содержанием кислорода в перерабатываемых смесях и его регулирование дает удобный для практических целей метод обеспечения взрывобезопасности паро-газовых систем. Минимум концентрации окислителя соответствует составу, близкому к мысу области взрываемости — точке, в которой смыкаются ветви нижнего и верхнего концентрационных пределов для зависимости предельной концентрации горючего от концентрации инертного компонента ⁽¹⁾. Исходя из графической интерпретации диаграммы для пределов взрываемости, Забетакис ⁽²⁾ пояснил характер изменения концентрации кислорода в предельных смесях и показал, что точка его минимального содержания находится на кривой верхнего предела взрываемости вблизи мыса. Представляется целесообразным рассмотреть этот вопрос и в другой плоскости, аналитически.

Обозначим через π концентрацию горючего, K — окислителя, I — инертного компонента, выражая их в мольных долях,

$$\pi + K + I = 1. \quad (1)$$

Отметим индексом 1 параметры, относящиеся к ветви нижнего предела взрываемости, индексом 2 — верхнего. Очевидно, что минимум концентрации кислорода должен находиться в точке, соответствующей ветви верхнего предела: при любом значении I всегда

$$K_1/K_2 = (1 - I - \pi_1)/(1 - I - \pi_2) > 1, \quad (2)$$

поскольку $\pi_1 < \pi_2$.

Очевидно далее, что

$$-\frac{dK}{dI} + \frac{d\pi}{dI} + 1 = 0. \quad (3)$$

Опыт показывает, что величина верхнего предела взрываемости обычно монотонно уменьшается с увеличением концентрации инертного компонента, чего и следовало ожидать, поскольку инертный компонент, как и избыточное горючее, флегматизирует взрывчатую смесь, т. е. $d\pi_2/dI < 0$. Поэтому из уравнения (3) следует, что и концентрация окислителя в предельных смесях в этом случае монотонно понижается вдоль кривой верхнего предела, по мере приближения к мысу.

Производная $dK/dI = 0$, когда

$$d\pi/dI = -1. \quad (4)$$

Очевидно, что экстремальное значение K соответствует минимуму в случае монотонного уменьшения K вдоль оси I . Концентрация окислителя мини-

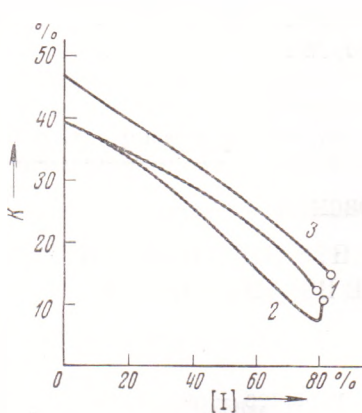


Рис. 1

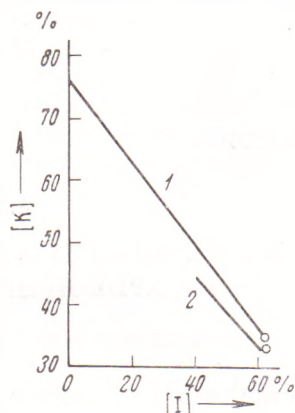


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельных концентраций окислителя от концентрации инертного компонента в смеси $[I]$ для горючих смесей с кислородом: 1 — $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ (2), 2 — то же (4); 3 — технический пропилен + $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ (5); точки — здесь и далее указывают положение мыса

Рис. 2. Зависимость предельных концентраций окислителя от $[I]$ для горючих смесей с окисью и двуокисью азота: 1 — $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$ (6)

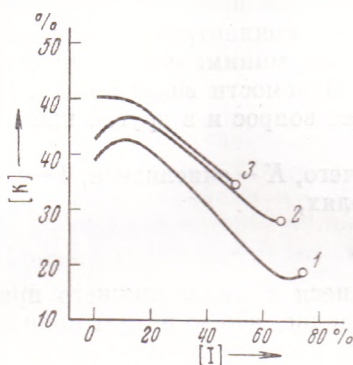


Рис. 3

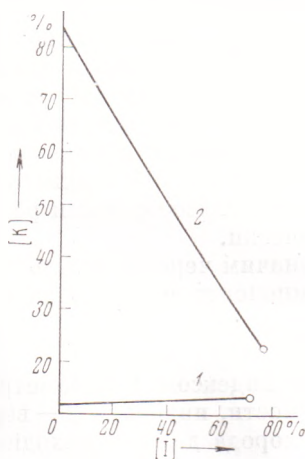


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельных концентраций окислителя от $[I]$ для горючих смесей с хлором: 1 — $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 + \text{N}_2$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 + \text{N}_2$; 3 — $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{Cl}_2 + \text{N}_2$ (4)

Рис. 4. Зависимость предельных концентраций окислителя от $[I]$ для горючих смесей с закисью азота: 1 — $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ (7)

малына в точке, в которой отрицательное значение углового коэффициента кривой для верхнего концентрационного предела достигает единицы. Положение минимума не связано с величиной стехиометрического коэффициента реакции в пламени и с тем, соответствует ли положение мыса стехиометрическому составу.

Можно полагать, что эта точка близка к мысу, поскольку величина π_2 уменьшается монотонно и ее производная вдоль всей кривой резко не изменяется. В то же время у мыса величина $d\pi/dI$ достигает бесконечного значения и терпит разрыв. Однако априорно определить положение минимума концентрации окислителя невозможно, измерения же предельных составов в узкой зоне вблизи мыса практически невозможно выполнить с должной точностью в силу экспериментальных трудностей. О близости к

мысу точки минимума окислителя говорит тот факт, что в ней флегматизирующее действие избыточного горючего и инертного компонента должно быть по условию (4) эквивалентно, тогда как в силу более высокой теплоемкости и способности к эндотермическому распаду в пламени (3) избыточное горючее в других смесях, как правило, флегматизирует горение гораздо активнее.

Имеющиеся экспериментальные данные (2, 4-7) о зависимости предельной концентрации окислителя от содержания инертного компонента в тройных смесях представлены на рис. 1-4. Одинаковые закономерности наблюдаются для смесей с кислородом (рис. 1): $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и технического пропилена (83% C_3H_6 , 12% C_3H_8 , 4% других непредельных) $+\text{O}_2 + \text{CO}_2$, а также смесей циклогексана и азота с окисью и двуокисью азота (рис. 2). В соответствии с изложенным выше концентрация окислителя монотонно уменьшается с увеличением концентрации инертного компонента вплоть до самого мыса. Минимум K вблизи мыса либо вообще не зафиксирован, либо недостоверен (рис. 1, 3) и может быть приписан погрешности эксперимента.

Столь же недостоверен минимум K на кривых пределов взрываемости в смесях $\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$, C_2H_6 или C_4H_{10} (рис. 3). Более правдоподобен резко выраженный максимум K при малых содержаниях инертного компонента, соответствующий не вполне монотонному изменению предельной концентрации горючего.

Существенно отличается зависимость $K(I)$ для смесей $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ (рис. 4), величина K почти неизменна для всех богатых горючих смесей. Эта особенность обусловлена тем, что теплоемкости и соответственно химические стабильности избыточного и инертного компонентов — CO и N_2 — в пламенах богатых смесей здесь практически одинаковы. Эквивалентная взаимозамена этих компонентов не влияет на температуру зоны реакции пламени. В аналогичных смесях с другим горючим — циклогексаном величина K монотонно уменьшается с ростом I до самого мыса.

Таким образом, сопоставление с экспериментальными данными в общем подтверждает развитые представления. Величина K действительно достигает минимума практически у мыса области взрываемости, за исключением смесей таких специфических горючих, как окись углерода. Обязательный разрыв функций $d\pi/dI$ и dK/dI у мыса имеет место в столь узком интервале концентраций, что не может быть экспериментально зафиксирован. Следует иметь в виду, что положение мыса может быть вычислено с удовлетворительной точностью без использования экспериментальных данных (8).

Поступило
5 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. G. Coward, G. W. Jones, U.S. Bureau of Mines, Bull. № 503 (1952).
² M. G. Zabetakis, U.S. Bureau of Mines, Bull. № 627 (1965). ³ Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд. АН СССР, 1944. ⁴ А. С. Мальцева, Кандидатская диссертация, М., 1971. ⁵ В. С. Медведева, А. И. Розловский, И. С. Ройзен, Вестн. техн. и экон. информ., № 1, 51 (1961). ⁶ Б. Б. Брандт, А. И. Розловский, В. С. Хайлов, Хим. пром., № 3, 204 (1961).
⁷ Б. Б. Брандт, А. И. Розловский и др., Хим. пром., № 5, 419 (1960). ⁸ А. И. Розловский, Б. Б. Брандт, Хим. пром., № 7, 518 (1963).