

О РОЛИ ТЕПЛОВЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ*

В. В. Азатын¹, Ю. Н. Шебеко², А. Ю. Шебеко³, А. В. Зубань⁴

Аннотация: Проведен анализ различных представлений о природе концентрационных пределов распространения (КПР) пламени в газовых смесях, в которых горение обусловлено протеканием разветвленных цепных реакций. Отмечено, что наиболее распространенными являются тепловая и цепная теории пределов. Выявлены достоинства и недостатки обеих теорий. Показано, что тепловая теория не в состоянии объяснить ряд наблюдаемых в эксперименте явлений (например, ингибирование малыми добавками). Цепная теория в ее классическом виде не в состоянии объяснить ненулевые значения нормальной скорости горения на пределах. Предложена концепция природы пределов, согласно которой причиной существования пределов являются теплопотери из фронта пламени, а величины пределов в основном определяются конкуренцией процессов разветвления и обрыва реакционных цепей во фронте пламени.

Ключевые слова: концентрационные пределы распространения пламени; тепловая теория; цепная теория; реакции разветвления и обрыва реакционных цепей

DOI: 10.30826/CE18110202

Литература

1. *Mallard E.* De la vitesse avec laquelle propage inflammation dans un mélange d'air et de grison et la theorie des lams de surete // *Ann. Mines*, 1875. Vol. 7. No. 8. P. 355–381.
2. *Mallard E., Le Chatelier H.* Sur les temperatures d'inflammation des melanges gazeux // *CR Herb. Acad. Sci.*, 1880. Vol. 91. No. 2. P. 825–828.
3. *Семёнов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. 568 с.
4. *Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 454 с.
5. *Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.* Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. — М.: Изд-во Московского механического ин-та, 1947. 209 с.
6. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрывы и пламя в газах / Пер с англ. — М.: Изд-во АН СССР, 1948. 446 с. (*Lewis B., Elbe B.* Combustion, flame and explosions in gases. — New York, NY, USA: Wiley, 1948. 505 p.)
7. *Spalding D. B.* A theory of inflammability limits and flame quenching // *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A*, 1957. Vol. 240. No. 1220. P. 83–100.
8. *Williams F. A.* Combustion theory. — London: Addison Wesley Publishing Co., 1969. 696 p.
9. *Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. 471 с.
10. *Зельдович Я. Б.* Химическая физика и термодинамика. — М.: Наука, 1984. 585 с.
11. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. 491 с.
12. *Бабкин В. С., Вьюн А. В.* Конвективный предел распространения пламени в ограниченном объеме // *Физика горения и взрыва*, 1976. Т. 12. № 2. С. 222–229.
13. *Кривулин В. Н., Кудрявцев Е. А., Баратов А. Н., Глухов И. С., Павлова В. Л.* Изучение пределов воспламенения в больших объемах. II. Смеси пропана с воздухом // *Физика горения и взрыва*, 1978. Т. 14. № 6. С. 11–16.
14. *Mitani T., Williams F. A.* Studies of cellular flames in hydrogen–oxygen–nitrogen mixtures // *Combust. Flame*, 1980. Vol. 39. No. 2. P. 169–190.
15. *Takahashi A., Urano Y., Tokuhashi M., Kondo S.* Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases // *J. Hazard. Mater.*, 2003. Vol. 105. No. 1-3. P. 27–37.
16. *Азатын В. В., Болодьян И. А., Навценя В. Ю., Шебеко Ю. Н.* Доминирующая роль конкуренции развет-

* Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 44.8 «Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами» (номер госрегистрации 0082-2016-0011).

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук, azatyan@ism.ac.ru

²Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России, yn_shebeko@mail.ru

³Всероссийский научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России, ay_shebeko@mail.ru

⁴Всероссийский научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России, avzuban@mail.ru

- вления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Ж. физ. химии, 2002. Т. 76. № 5. С. 775–784.
17. *Азатян В. В., Болодьян И. А., Навцены В. Ю., Шебеко Ю. Н.* Зависимость закономерностей газозафазного горения от конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей // Ж. физ. химии, 2010. Т. 84. № 3. С. 447–455.
 18. *Азатян В. В., Болодьян И. А., Навцены В. Ю., Шебеко А. Ю., Шебеко Ю. Н.* Кинетические аспекты химического управления распространением пламени в горючих газах // Кинетика и катализ, 2011. Т. 52. № 5. С. 651–661.
 19. *Tsatsaronis C.* Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures // *Combust. Flame*, 1978. Vol. 33. No. 3. P. 217–239.
 20. *Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Баратов А. Н., Шамонин В. Г.* Влияние процессов переноса на распространение метановоздушного пламени // Физика горения и взрыва, 1988. Т. 24. № 5. С. 79–82.
 21. *Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Баратов А. Н., Шамонин В. Г.* Численное моделирование распространения водородовоздушного пламени с переменными коэффициентами переноса // Физика горения и взрыва, 1989. Т. 25. № 5. С. 54–58.
 22. *Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я.* О взаимосвязи нормальной скорости горения метана в воздухе и неравновесной концентрации атомов водорода во фронте пламени // Кинетика и катализ, 1986. Т. 27. № 2. С. 270–274.
 23. *Babushok V. I., Noto T., Burgess D. R. F., Hamins A., Nsang W.* Influence of CF_3I , CF_3Br and CF_3H on the high-temperature combustion of methane // *Combust. Flame*, 1996. Vol. 107. No. 4. P. 351–367.
 24. *Tanford G., Pease R. Y.* Theory of burning velocity. I. Temperature and free radical concentrations near the flame front. Relative importance of heat conduction and diffusion // *J. Chem. Phys.*, 1947. Vol. 15. No. 5. P. 433–439.
 25. *Tanford G., Pease R. Y.* Theory of burning velocity. II. The square root law for burning velocity // *J. Chem. Phys.*, 1947. Vol. 15. No. 8. P. 861–869.
 26. *Gaydon A., Wolfhard H.* Spectroscopic studies of low-pressure flames: Temperature measurements in acetylene flames // *P. R. Soc. London*, 1948. Vol. 194. No. 2. P. 169–184.
 27. *Weinberg F. J.* The significance of reactions of low activation energies to the mechanism of combustion // *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A*, 1955. Vol. 230. No. 4. P. 331–342.
 28. *Van Tiggelen A., Deckers Y.* Chain branching and flame propagation // 6th Symposium on Combustion Proceedings. — New York, NY, USA: Reinhold Publishing Corp., 1957. P. 61–66.
 29. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. 261 с.
 30. *Шустров Н. И., Бобков А. С., Корольченко А. Я.* Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. Нижние пределы воспламенения индивидуальных насыщенных алифатических соединений // *Химико-фармацевтический журнал*, 1978. Т. 12. № 2. С. 125–129.
 31. *Шустров Н. И., Бобков А. С.* Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. II. Нижние пределы воспламенения в воздухе смесей двух горючих соединений одного гомологического ряда // *Химико-фармацевтический журнал*, 1978. Т. 12. № 8. С. 104–107.
 32. *Шустров Н. И., Бобков А. С.* Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. III. Нижние пределы воспламенения водных растворов горючих соединений // *Химико-фармацевтический журнал*, 1978. Т. 12. № 10. С. 123–125.
 33. *Шустров Н. И., Бобков А. С.* Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. IV. Нижние пределы воспламенения системы этанол–дихлорметан–воздух // *Химико-фармацевтический журнал*, 1978. Т. 12. № 12. С. 117–121.
 34. *Корольченко А. Я., Шебеко Ю. Н., Иванов А. В., Дмитриева Т. М.* Особенности химической кинетики горения и нижние концентрационные пределы распространения пламени // *Кинетика и катализ*, 1981. Т. 22. № 4. С. 877–881.
 35. *Macek A.* Flammability limits: A re-examination // *Combust. Sci. Technol.*, 1979. Vol. 21. No. 1/2. P. 43–52.
 36. *Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Иванов А. В.* Исследование закономерности горения тройных смесей горючее–воздух–разбавитель в окрестности точки флегматизации // *Физика горения и взрыва*, 1981. Т. 17. № 6. С. 130–133.
 37. *Dixon-Lewis G.* Flammability and chemical inhibition // 2nd Seminar (International) on Fire and Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations Proceedings. — Moscow: VNIIPPO, 1997. P. 72–86.
 38. *Dixon-Lewis G.* Laminar premixed flame extinction limits. 1. Combined effects of stretch and upstream heat loss in the twin-flame unburnt-to-unburnt opposed flow configuration // *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A*, 1996. Vol. 452. No. 12. P. 1857–1884.
 39. *Шебеко Ю. Н., Шебеко А. Ю.* О постоянстве нормальной скорости горения газовых смесей вблизи концентрационных пределов распространения пламени в газах // *Пожарная безопасность*, 2014. № 2. С. 106–110.
 40. *Корольченко А. Я., Шебеко Ю. Н., Иванов А. В., Дмитриева Т. М.* О возможности уточнения расчета нижних концентрационных пределов распространения пламени // *Ж. физ. химии*, 1981. Т. 55. № 4. С. 1071–1073.

41. *Шебеко Ю. Н., Цап В. Н., Иванов А. В.* Расчет концентраций горючего и флегматизатора в экстремальной

точке области воспламенения // *Химическая промышленность*, 1981. № 3. С. 150–151.

Поступила в редакцию 05.12.17

ON THE ROLE OF THERMAL AND KINETIC FACTORS IN THE ORIGIN OF FLAMMABILITY LIMITS IN GASEOUS MIXTURES

V. V. Azatyan^{1,2}, Yu. N. Shebeko³, A. Yu. Shebeko³, and A. V. Zuban³

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

³All-Russian Scientific Research Institute for Fire Protection, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation

Abstract: An analysis of various concepts of a nature of flammability limits in gaseous mixtures was carried out. This analysis is based on the specific features of chain-branching reactions. Two types of theories of the flammability limits were considered: thermal theory and chain theory. Advantages and disadvantages of these theories were analyzed. It was found that the thermal theory cannot explain many experimental effects (for example, flame inhibition with small amounts of inhibitive agents). The chain theory in its classical form cannot explain finite values of the laminar burning velocity of near-limit flames. A concept of the nature of flammability limits was proposed. According to this concept, heat losses from the flame front are the course of the flammability limits, but the values of species concentrations at the flammability limits are determined mainly by a competition of the processes of chain branching and chain termination in the flame front.

Keywords: flammability limits; thermal theory; chain theory; chain branching and chain termination reactions

DOI: 10.30826/CE18110202

Acknowledgments

This work was supported by the subsidy given to the N. N. Semenov Institute of Chemical Physics to implement the state assignment on the topic “Fundamental studies of conversion processes of energetic materials and development of scientific grounds of controlling these processes” (Registration No. 0082-2016-0011).

References

1. Mallard, E. 1875. De la vitesse avec laquelle propage inflammation dans un mélange d'air et de grison et la theorie des lamps de surete. *Ann. Mines* 7(8):355–381.
2. Mallard, E., and H. Le Chatelier. 1880. Sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux. *CR Herb. Acad. Sci.* 91(2):825–828.
3. Semenov, N. N. 1958. *O nekotorykh problemakh khimicheskoy kinetiki i reaktivnoy sposobnosti* [On some problems in chemical kinetics and reaction ability]. Moscow: USSR Academy of Sciences. 568 p.
4. Zel'dovich, Ya. B. 1944. *Teoriya goreniya i detonatsii gasov* [Theory of combustion and detonation]. Moscow: USSR Academy of Sciences. 454 p.
5. Zel'dovich, Ya. B. 1947. *Teplovoy vzryv i rasprostraneniye plameny v gazakh* [Thermal explosion and flame propagation in gases]. Moscow: Moscow Mechanical Institute Publ. 209 p.
6. Lewis, B., and B. Elbe. 1948. *Combustion, flame and explosions in gases*. New York, NY: Wiley. 505 p.
7. Spalding, D. B. 1957. A theory of inflammability limits and flame quenching. *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A* 240(1220):83–100.
8. Williams, F. A. 1969. *Combustion theory*. London: Addison Wesley Publishing Co. 696 p.
9. Zel'dovich, Ya. B., G. I. Barenblat, V. B. Librovich, and G. M. Makhviladze. 1980. *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva* [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow: Nauka. 471 p.
10. Zel'dovich, Ya. B. 1984. *Khimicheskaya fizika i termodinamika* [Chemical physics and thermodynamics]. Moscow: Nauka. 585 p.
11. Frank-Kamenetskiy, D. A. 1987. *Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike* [Diffusion and thermal conductivity in chemical kinetics]. Moscow: Nauka. 491 p.
12. Babkin, V. S., and A. V. V'yun. 1976. Convective limit to flame propagation in a restricted volume. *Combust. Expl. Shock Waves* 12(2):196–201.
13. Krivulin, V. N., E. A. Kudryavtsev, A. N. Baratov, I. S. Glukhov, and V. L. Pavlova. 1978. A study of combustion limits in large volumes. II. Propane–air mixtures. *Combust. Expl. Shock Waves* 14(6):701–705.

14. Mitani, T., and F.A. Williams. 1980. Studies of cellular flames in hydrogen–oxygen–nitrogen mixtures. *Combust. Flame* 39(2):169–190.
15. Takahashi, A., Y. Urano, M. Tokuhashi, and S. Kondo. 2003. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases. *J. Hazard. Mater.* 105(1-3): 27–37.
16. Azatyan, V.V., I.A. Bolodyan, V.Yu. Navtsenya, and Yu.N. Shebeko. 2002. The predominant role of the competition between the chain-branching and chain-terminating reactions in the formation of concentration limits of flame propagation. *Russ. J. Phys. Chem. A* 76(5):677–686.
17. Azatyan, V.V., I.A. Bolod'yan, V.Yu. Navtsenya, and Yu.N. Shebeko. 2010. The dependence of the rules governing gas-phase combustion on the competition of chain propagation and chain termination reactions]. *Russ. J. Phys. Chem. A* 84(3):383–390.
18. Azatyan, V.V., I.A. Bolodian, V.Yu. Navzenya, A. Yu. Shebeko, and Yu. N. Shebeko. 2011. Kinetic aspects of chemical control over flame propagation in combustible gases]. *Kinet. Catal.* 52(5):637–646.
19. Tsatsaronis, C. 1978. Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures. *Combust. Flame* 33(3):217–239.
20. Shebeko, Yu. N., A. Ya. Korol'chenko, A. N. Baratov, and V.G. Shamonin. 1988. Effect of transport processes on propagation of a methane–air flame. *Combust. Explo. Shock Waves* 24(5):578–581.
21. Shebeko, Yu. N., A. Ya. Korol'chenko, A. N. Baratov, and V.G. Shamonin. 1989. Numerical simulation of the propagation of a hydrogen–air flame with variable transport coefficients]. *Combust. Explo. Shock Waves* 25(5):568–571.
22. Shebeko, Yu. N., and A. Ya. Korol'chenko. 1986. O vzaimosvyazi normal'noy skorosti goreniya metana v vozdukh i neravnovesnoy kontsentratsii atomov vodoroda vo fronte plameni [On a relationship between a laminar burning velocity of methane in air and a nonequilibrium concentration of hydrogen atoms in the flame front]. *Kinet. Catal.* 27(2):270–274.
23. Babushok, V. I., T. Noto, D. R. F. Burgess, A. Hamins, and W. Tsang. 1996. Influence of CF₃I, CF₃Br and CF₃H on the high-temperature combustion of methane. *Combust. Flame* 107(4):351–367.
24. Tanford, G., and R. Y. Pease. 1947. Theory of burning velocity. I. Temperature and free radical concentrations near the flame front. Relative importance of heat conduction and diffusion. *J. Chem. Phys.* 15(5):433–439.
25. Tanford, G., and R. Y. Pease. 1947. Theory of burning velocity. II. The square root law for burning velocity. *J. Chem. Phys.* 15(8):861–869.
26. Gaydon, A., and H. Wolfhard. 1948. Spectroscopic studies of low-pressure flames: Temperature measurements in acetylene flames. *P. R. Soc. London* 194(2):169–184.
27. Weinberg, F. J. 1955. The significance of reactions of low activation energies to the mechanism of combustion. *Proc. R. Soc. Lon. Ser A* 230(4):331–342.
28. Van Tiggelen, A., and Y. Deckers. 1957. Chain branching and flame propagation. *6th Symposium on Combustion Proceedings*. New York, NY: Reinhold Publishing Corp. 61–66.
29. Sokolik, A. S. 1960. *Samovosplamnenie, plama i detonatsiya v gasakh* [Autoignition, flame, and detonation in gases]. Moscow: USSR Academy of Sciences. 261 p.
30. Shustrov, N. I., A. S. Bobkov, and A. Ya. Korol'chenko. 1978. Calculation of the concentration ignition limits of the individual compounds and their mixtures which are used in the pharmaceutical chemical industry. Lower ignition limits of individual saturated aliphatic compounds]. *Pharm. Chem. J.* 12(2):258–262.
31. Shustrov, N. I., and A. S. Bobkov. 1978. Calculation of concentrational inflammability limits of individual compounds and their mixtures used in the pharmaceutical industry. II. Lower inflammability limits in air of mixtures of two combustible compounds of the same homogeneous series. *Pharm. Chem. J.* 12(8):1061–1064.
32. Shustrov, N. I., and A. S. Bobkov. 1978. Calculation of the concentration flammability limits of individual compounds and their mixtures which are used in the pharmaceutical industry. III. Lower flammability limits of aqueous solutions of combustible compounds. *Pharm. Chem. J.* 12(10):1367–1369.
33. Shustrov, N. I., and A. S. Bobkov. 1978. Calculation of concentrational inflammability limits of individual compounds and their mixtures used in the pharmaceutical industry. IV. Lower inflammability limits of the ethanol–dichloromethane system. *Pharm. Chem. J.* 12(12):1646–1649.
34. Korol'chenko, A. Y., Y. N. Shebeko, A. V. Ivanov, and T. M. Dmitrieva 1981. Osobennosti khimicheskoy kinetiki goreniya i nizhnie kontsentratsionnye predely rasprostraneniya plameni [Chemical kinetics of combustion and the lower concentration limits for flame propagation]. *Kinet. Catal.* 22(4):877–881.
35. Macek, A. 1979. Flammability limits: A re-examination. *Combust. Sci. Technol.* 21(1/2):43–52.
36. Shebeko, Yu. N., A. Ya. Korol'chenko, and A. V. Ivanov. 1981. Issledovanie zakonornostey goreniya troynikh smesey goryuchee–vozdukh–razbavitel' v okrestnosti tochki flegmatizatsii [An investigation of peculiarities of combustion of triple mixtures of combustible–air–diluent near peak points of flammability curves]. *Combust. Explo. Shock Waves* 17(6):130–133.
37. Dixon-Lewis, G. 1997. Flammability and chemical inhibition. *2nd Seminar (International) on Fire and Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations Proceedings*. Moscow: VNIPO. 72–86.
38. Dixon-Lewis, G. 1996. Laminar premixed flame extinction limits. 1. Combined effects of stretch and upstream heat loss in the twin-flame unburnt-to-unburnt opposed flow configuration. *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A* 452(12):1857–1884.
39. Shebeko, Yu. N., and A. Yu. Shebeko. 2014. O postoyanstve normal'noy skorosti goreniya gasovykh smesey vblizi kontsentratsionnykh predelov rasprostraneniya plameni

- [On a constancy of laminar burning velocity of gaseous mixtures near flammability limits]. *Pozharnaya bezopasnost'* [Fire Safety] 2:106–110.
40. Korol'chenko, A. Ya., Yu. N. Shebeko, A. V. Ivanov, and T. M. Dmitrieva. 1981. O vozmozhnosti utochneniya rascheta nizhnikh kontsentratsionnykh predelov rasprostraneniya plameny [On a possibility of making more precise calculations of lower flammability limits]. *Russ. J. Phys. Chem. A* 55(4):1071–1073.
41. Shebeko, Yu. N., V. N. Tsap, and A. V. Ivanov. 1981. Raschet kontsentratsiy goryuchego i flegmatizatora v ekstremal'noy tochke oblasti vosplamneniya [An evaluation of concentrations of fuel and inert component in a peak point of a flammability curve]. *Sov. Chem. Ind.* 3:150–151.

Received December 05, 2017

Contributors

Azatyán Vylén V. (b. 1931) — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Science in chemistry, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; head of laboratory, A. G. Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; azatyán@ism.ac.ru

Shebeko Yuriy N. (b. 1952) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, All-Russian Scientific Research Institute for Fire Protection, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation; yn_shebeko@mail.ru

Shebeko Aleksey Yu. (b. 1984) — Candidate of Science in technology, head of department, All-Russian Scientific Research Institute for Fire Protection, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation; ay_shebeko@mail.ru

Zuban Andrey V. (b. 1986) — Candidate of Science in technology, leading research scientist, All-Russian Scientific Research Institute for Fire Protection, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation; avzuban@mail.ru