

весного, что свидетельствует о том, что одни из них, а может быть и оба образуются не в процессе окисления, а до того — в зоне пламени. Эти процессы носят специфический характер, их протекание, по-видимому, зависит от аппаратурных условий. Возможность образования заметных количеств элементарного хлора и фосгена, помимо большого разбавления абсорбируемых продуктов в абгазах, поступающих на водную отмывку, делает процесс огневого обезвреживания хлорпроизводных нежелательным.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов, А. И. Розловский. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1982, 27, 67.
2. M. Fujita, T. Hida. Пат. США № 4231303 от 4.11.1980.
3. J. A. Allen, A. J. Clark. Rev. Pure and Appl. Chem., 1972, 21, 145.
4. А. П. Гаврилов, В. Ф. Кочубей, Ф. Б. Моин.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.

УДК 66.097.8

СВЯЗЬ МЕЖДУ ИНГИБИРОВАНИЕМ ЛАМИНАРНОГО ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ ПОЛИМЕРОВ, САЖЕОБРАЗОВАНИЕМ И ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Л. Е. Махаринский, Н. А. Халгурицкий, Ал. Ал. Берлин,
Т. А. Рудакова
(Москва)*

Известно, что галогенсодержащие соединения являются эффективными ингибиторами горения предварительно перемешанных смесей, а также смещают пределы диффузионного пламени [1]. Интересно изучить влияние этих ингибиторов на диффузионное пламя, образующееся при горении полимерных материалов, вдали от пределов.

Исследовано действие эффективных ингибиторов горения предварительно перемешанных смесей $C_2F_4Br_2$ и CCl_4 на скорость распространения пламени по поверхности полимеров в противотоке окислителя. Пары ингибиторов подавали в пламя, барботируя через жидкий ингибитор окислительную смесь азота и кислорода.

Исследован ряд полимеров на основе целлюлозы (бумага, метилцеллюлоза, целлофан) — образцы в виде пленок в рамке, полиметилметакрилат и полистирол — в виде пластинок толщиной 4 и шириной 20 мм на асбестовой подложке и СТД (сополимер формальдегида с триоксаном) в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм. Отметим, что при введении $C_2F_4Br_2$ скорость распространения пламени вдали от предела в зависимости от типа полимера либо возрастает, либо остается неизменной, либо падает; CCl_4 практически всегда снижает скорость распространения пламени (рис. 1—3).

В работе [2] исследовано влияние CF_3Br на скорость распространения пламени и пределы горения полиметилметакрилата. Уменьшение скорости при введении ингибитора предложено связать с уменьшением общего размера пламени и уменьшением теплопередачи вперед от пламени. Представляется более логичным объяснение полученных нами результатов, основанное на теории распространения пламени [3, 4] в полимерах, пиролизующихся при горении без коксового остатка.

Скорость распространения пламени связана с суммарным тепловым потоком, который включает кондуктивный или конвективный поток и излучение на поверхность полимера. В случае кондуктивной теплопередачи тепловой поток $Q \sim 1/\delta$, где δ — толщина теплового слоя. Согласно [3],

$$\delta \approx [2E(T_* - T_0)^2 \lambda / RT_*^2 qW],$$

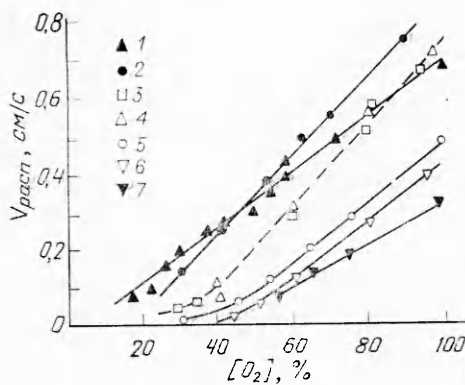


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени $V_{расп}$ от концентрации кислорода $[O_2]$ при скорости потока $u = 6$ (1, 2) и 12 см/с (3, 4).

Ватман толщиной 0,1 мм: 1 — без ингибитора, 2 — мольная концентрация $r_{C_2F_4Br_2} = 0,1$. ПММА толщиной 4 мм на асбестоперментной подложке: 3 — без ингибитора, $T_0 = 240^\circ C$ (T_0 — начальная температура образца), 4 — $r_{CCl_4} = 0,04$, $T_0 = 240^\circ C$, 5 — без ингибитора, $T_0 = 20^\circ C$, 6 — $r_{CCl_4} = 0,04$, 7 — $r_{C_2F_4Br_2} = 0,1$.

Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода; $u = 12$ см/с.

Целлофан толщиной 0,08 мм: 1 — без ингибитора, 2 — $r_{C_2F_4Br_2} = 0,1$. Метилцеллюлоза толщиной 1 мм: 3 — без ингибитора, 4 — $r_{C_2F_4Br_2} = 0,1$. Полистирол толщиной 4 мм: 5 — без ингибитора, 6 — $r_{CCl_4} = 0,04$.

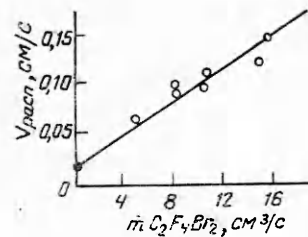
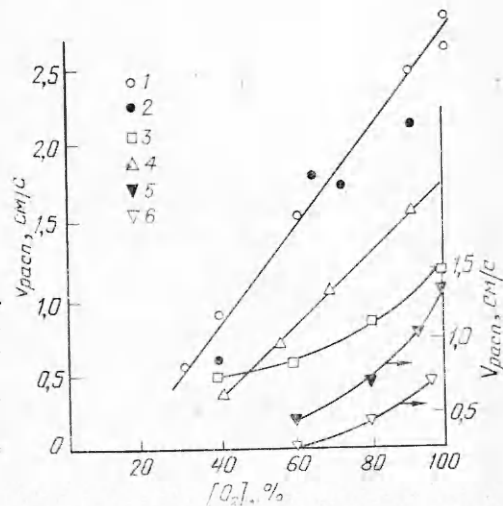


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации $C_2F_4Br_2$; $u = 12$ см/с, СТД.



где E — энергия активации реакции горения; T_* — температура пламени; T_0 — окружающей среды; q и W — тепловой эффект и скорость химической реакции. Галогенсодержащие ингибиторы увеличивают E и уменьшают W вследствие увода радикалов H , O и OH [1], что приводит к росту δ , снижению теплового потока на полимер и уменьшению скорости распространения пламени.

Однако ингибитор $C_2F_4Br_2$ помимо этого инициирует мощное сажеобразование при диффузионном горении, что повышает светимость пламени и тепловой поток излучения на полимер и от пламени в окружающую среду. Поэтому скорость распространения пламени, определяемая суммарным тепловым потоком на поверхность полимера, может как возрасти, так и не измениться либо уменьшиться в зависимости от соотношения данных тепловых потоков для конкретного полимера (см. рис. 1—3). Так, в случае коксообразующих полимеров пламя представляет комбинацию газофазного и гетерогенного горения, при котором, по-видимому, нет зазора между пламенем и поверхностью. Поэтому для них в основном наблюдается эффект увеличения скорости горения при ингибировании $C_2F_4Br_2$. CCl_4 слабо влияет на сажеобразование и излучение от пламени; в связи с этим при введении CCl_4 реализуется случай снижения скорости распространения пламени.

В работе [5] предложен иной механизм ингибирования — адсорбция молекулярного кислорода на образующейся в пламени при введении ингибиторов саже. Однако это предположение не обосновано экспериментально и находится в противоречии с работой [6], где показано, что концентрация молекулярного кислорода в пламени при ингибировании горения полиметилметакрилата CF_3Br возрастает.

Механизм влияния на пределы диффузионного горения исследованных нами ингибиторов носит иной характер. В работе [7] показано, что CCl_4 влияет на пределы лишь как инертный разбавитель, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ проявляет, кроме этого, химический характер ингибирования. На наш взгляд, действие $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ объясняется инертным разбавлением и увеличением теплопотерь излучением от пламени.

Для иллюстрации этой гипотезы проведено исследование влияния $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ на пределы модельного диффузионного пламени пропана, а также сажеобразование и излучение на горелке типа Бурке — Шумана. Количество сажи определяли, откачивая отходящие от пламени газы сквозь пористый фильтр и взвешивая его. Фотометрию пламени в видимой области и измерение максимальной температуры пламени по спектру радикала CN осуществляли с помощью спектрометра ДФС-24. Предельная концентрация кислорода в окислителе при введении $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ в пламя вместе с топливом (при расходе топлива $1,5 \text{ см}^3/\text{с}$ и ингибитора $1,1 \text{ см}^3/\text{с}$) меняется с 16 до 21%. Сажеобразование вблизи предела при введении ингибитора достигло 140 мг/мин . Неингибированное пламя пропана вблизи предела голубое и не образует сажи. Интересно отметить, что температура неингибированного пламени, на пределе определенная по вращательному спектру CN , составляет $1510 \pm 50^\circ$, ингибированного — $1420 \pm 50^\circ\text{C}$, излучение от ингибированного пламени на пределе при концентрации кислорода 21% составляет $6,1 \text{ Вт}$ (при полном тепловыделении в предположении полного сгорания $\sim 100 \text{ Вт}$).

Итак, при рассмотрении ингибирования диффузионных пламен необходимо учитывать возможный эффект, связанный с изменением светимости пламени, а не только химические эффекты или инертное разбавление пламени ингибиторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. M. Sibulkin, M. W. Little and Kulkarni. J. Fire and Flammability, 1979, 10, 263.
3. С. С. Рыбанин. Докл. АН СССР, 1977, 235, 5, 1410.
4. С. С. Рыбанин, С. Л. Соболев, Л. Н. Стесик. — В кн.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
5. А. Д. Кокурин, В. Н. Виноградов. ЖПХ, 1979, 4, 1, 452.
6. K. Seshadri, F. A. Williams. Halogenated Fire Suppressants. ACS Symp. Series. Washington, 1975.
7. С. А. Аюпян. Канд. дис. ИХФ АН СССР, М., 1982.

УДК 536.46 : 536.42

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. И. Худяев, А. М. Столин, С. В. Маклаков
(Черноголовка)

Введение. Задаче Стефана о фазовом превращении без объемных источников тепла посвящено много работ [1, 2]. В ряде случаев удается построить автомодельное аналитическое решение. При наличии объемных источников тепла помимо результатов общего математического характера [3] следует отметить анализ важных примеров задачи Стефана в теории горения. Модель Беляева — Зельдовича [4, 5] воспламенения некоторых конденсированных систем основана на представлении об их газификации под действием внешнего потока тепла. При этом считается, что химическая реакция и тепловыделение имеют место лишь в продуктах газификации, а конденсированное вещество ведет себя как инертное тело. Эти представления получили развитие в работе [6]. В [7, 8] изучалась роль фазовых превращений в процессе зажигания нагретой пластиной. Следует отметить, что в этих работах химическое тепловыделение способствует фазовому превращению.