

**ВЛИЯНИЕ ХЛАДОНОВ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ
ВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПРИ ГОРЕНИИ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА**

*Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, А. Б. Ильин, В. Л. Малкин
(Балашиха)*

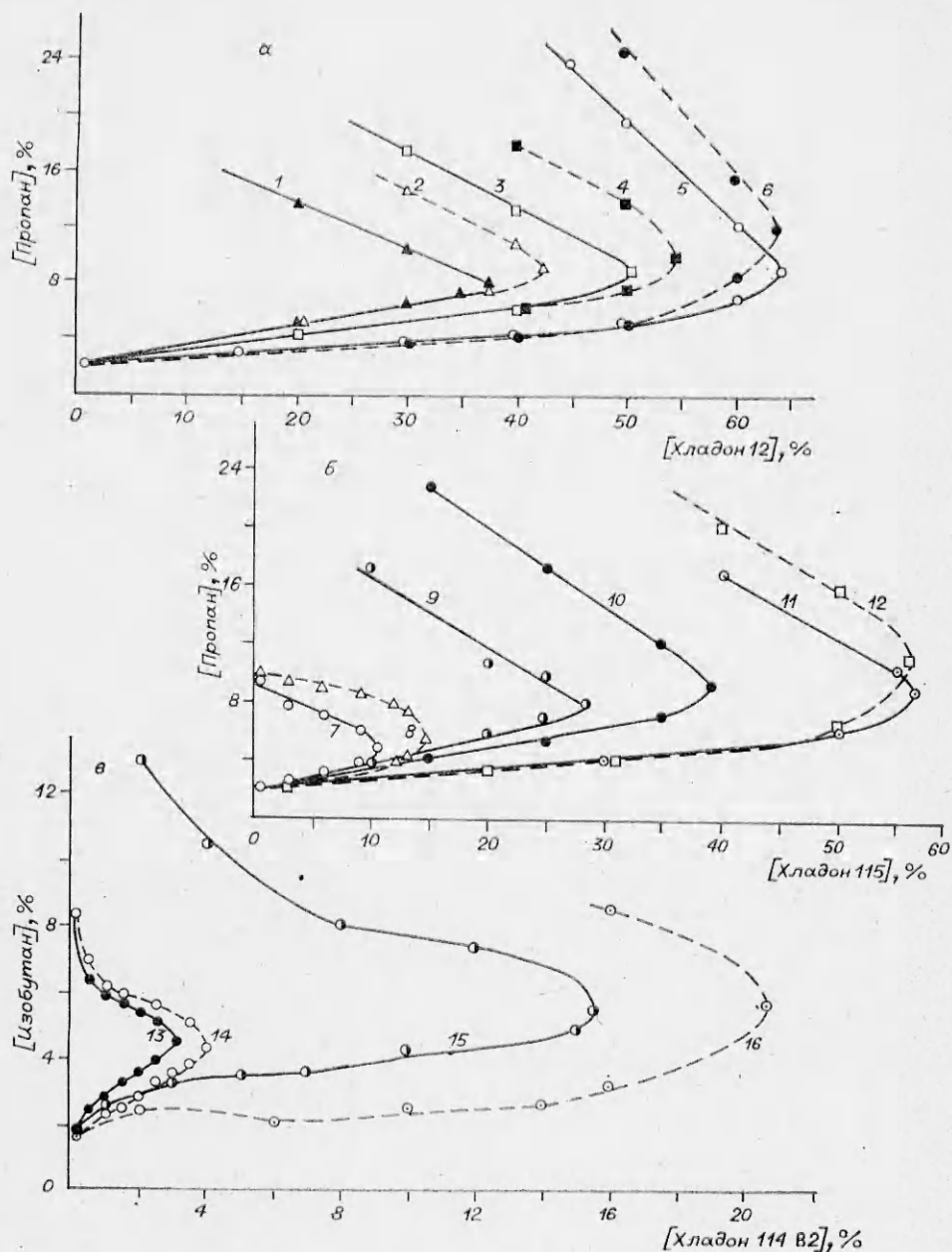
Известно, что хладоны могут оказывать существенное влияние на концентрационные пределы воспламенения органических веществ в воздухе [1—5]. В то же время их воздействие на пламена органических веществ, горящих в средах с повышенным содержанием кислорода, изучено недостаточно. Исследования, выполненные в этом направлении, в основном посвящены диффузионным пламенам ([6—8] и др.). Значительно меньше работ, в которых изучены концентрационные пределы воспламенения в средах с повышенным содержанием кислорода [9—11], хотя необходимость в таких исследованиях диктуется потребностями практики. Кроме того, остается невыясненным, в каких случаях галоидоуглеводороды проявляют ингибирующие свойства по отношению к концентрационным пределам воспламенения органических веществ в средах с повышенным содержанием кислорода, а в каких становятся способными к самостоятельному горению (например, в случае 1,2-дибромтетрафторэтана [9]).

В связи с этим в настоящей работе экспериментально исследовано влияние хладонов на концентрационные пределы воспламенения углеводородов при горении в окислительных средах, состоящих из азота и кислорода с объемным содержанием последнего 20,6; 40; 60 и 100%.

Известно [12], что на результаты измерения концентрационных пределов воспламенения газовых смесей, содержащих галоидоуглеводороды, могут оказывать существенное влияние аппаратные факторы. Например, бромистый этил C_2H_5Br не имеет области воспламенения в воздухе при испытании в стандартном приборе I (труба диаметром 0,05 и высотой 1,5 м), однако его пары горят в большом объеме. В работе [12] описана новая установка объемом 53 дм³, адекватно моделирующая условия распространения пламени в больших объемах (прибор II). Для получения надежных данных, а также для выяснения возможности применения стандартного прибора эксперименты проводили как в установке [12], так и в стандартном приборе. Схемы установок и методика работы на них приведены в [12, 13]. Горючую смесь, приготовленную по парциальным давлениям, зажигали снизу искрой с энергией 30 Дж. Распространение пламени фиксировали визуально. В экспериментах использовали вещества высокой степени чистоты. Результаты опытов приведены на рисунке.

Как видно из приведенных кривых, область воспламенения, определенная в установке II, оказывается в ряде случаев существенно шире, чем при измерениях в приборе I. При флегматизации горючих смесей хлорпентафторэтаном (хладон 115) и дихлордифторметаном (хладон 12) наибольшие относительные различия наблюдаются при горении в воздухе. Так, концентрации разбавителей (хладонов) в точках флегматизации $\varphi_{ф}$, определенные в установке II, оказываются почти в 1,5 раза более высокими, чем в случае измерений на установке I. Однако при обогащении окислительной среды кислородом уже при концентрации последнего 40% относительное различие между значениями $\varphi_{ф}$, определенными на различных установках, составляет лишь ~10%. При этом нижние ветви кривых флегматизации практически совпадают, а широкая область воспламенения в установке II обусловлена более высокими значениями верхних концентрационных пределов воспламенения.

Необходимо также отметить, что для фтор- и хлорсодержащих разбавителей, исследованных в настоящей работе, характер поведения пжж-



Концентрационные пределы воспламенения в смесях пропан — хладон 12 — окислитель (а), пропан — хладон — окислитель (б) и изобутан — хладон 114В2 — окислитель (в).

Сплошные линии — данные, полученные в приборе типа I, штриховые — в приборе II. $[O_2]$, %: 1, 2, 9, 15, 16 — 40; 3, 4, 10 — 60; 5, 6, 11, 12 — 100; 7, 8, 13, 14 — 20, 6.

них ветвей кривых флегматизации относительно слабо изменяется с увеличением содержания кислорода в окислительной среде (по крайней мере до $[O_2] = 60\%$). Это свидетельствует об относительно небольшой степени превращения изученных разбавителей в пламенах с содержанием кислорода в окислительной среде до 60%.

Более широкая область воспламенения при испытании в установке II, согласно [14], реализуется из-за различного влияния естественной конвекции на горение в больших объемах и узких трубах. В последних теплотери выше, поэтому для гашения пламени в большом объеме (в данном случае в реакционном сосуде объемом 53 дм³) требуется,

очевидно, добавление большего количества флегматизатора. Разность $\Delta\varphi_{\text{ф}}$ между величинами флегматизирующих концентраций характеризуется при этом разницу в величинах теплотерь от фронта пламени при его распространении в трубах разных диаметров.

Известно, что теплотери в значительной степени определяются скоростью распространения пламени. На пределах распространения величины этих скоростей имеют приблизительно одинаковые значения при заданных условиях теплоотвода независимо от состава окислительной среды [15]. Отсюда следует, что разность теплотерь на пределах распространения пламени в использованных приборах должна быть приблизительно одинаковой. При этом должна сохранять свое значение величина $\Delta\varphi_{\text{ф}}$, что и наблюдается в данных экспериментах. Подчеркнем, что вывод о постоянстве $\Delta\varphi_{\text{ф}}$ справедлив для горючих веществ, имеющих нормальные скорости горения, близкие к скоростям исследованных соединений. К таким веществам можно отнести алканы, спирты, простые и сложные эфиры, ароматические углеводороды и т. д.

Поскольку концентрация разбавителя в точке флегматизации с увеличением содержания кислорода заметно возрастает, отношение $\Delta\varphi_{\text{ф}}/\varphi_{\text{ф}}$ уменьшается. Что касается более сильного влияния аппаратного фактора на верхний предел по сравнению с нижним, то причина его не совсем ясна. Отметим лишь, что аналогичные результаты получены в работе [12].

Иной характер влияния концентрации кислорода на величину флегматизирующей концентрации обнаружен в случае использования в качестве разбавителя 1,2-дибромтетрафторэтана (хладеп 114В2). С увеличением величины $[O_2]$ нижняя ветвь кривой флегматизации имеет существенно меньший средний угол наклона к оси абсцисс, что говорит о значительно более слабой флегматизирующей способности хладона 114В2. Это вызвано, вероятно, существенным выгоранием самого флегматизатора. Напомним, что, согласно [9], 1,2-дибромтетрафторэтан способен к самостоятельному горению в кислороде. С возрастанием значения $[O_2]$ в случае использования хладона 114В2 увеличивается также отношение $\Delta\varphi_{\text{ф}}/\varphi_{\text{ф}}$, полученное на различных экспериментальных установках. Данный эффект также, вероятно, обусловлен выгоранием флегматизатора, однако детального объяснения этого явления в настоящее время нет.

В работе [16] найдено, что точкам флегматизации *n*-алканов и *n*-спиртов азотом при горении в воздухе соответствуют смеси, стехиометрические относительно сгорания до СО и Н₂О. В [17] эта закономерность распространена на более широкий круг органических горючих веществ и пегорючих разбавителей. Представляется интересным проверить, будут ли составы исследованных смесей в точках флегматизации стехиометрическими относительно сгорания до СО и Н₂О. С этой целью с применением экспериментальных значений $\varphi_{\text{ф}}$ по формуле

$$\varphi_{\text{г}} = \frac{100 - \varphi_{\text{ф}}}{1 + \frac{100}{\varphi_{O_2}} \beta_{\text{CO}}} \quad (1)$$

рассчитаны концентрации горючего в этих точках ($\varphi_{\text{г}}$) для случаев флегматизации хладонами 115 и 12 (здесь β_{CO} — стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до СО и Н₂О). Для хладона 114В2 вычисления не проводили из-за высокой степени его выгорания уже в окислительной среде с концентрацией $[O_2] = 40\%$. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментом на стандартном приборе. Относительная среднеквадратическая погрешность расчета $\varphi_{\text{г}}$ по формуле (1) составляет 15%. Экспериментальные данные, полученные на установке II, характерны более высоким содержанием горючего компонента в точке флегматизации. При этом коэффициент избытка окислителя α_{CO} по отношению к смеси, стехиометрической относительно сгорания до СО и Н₂О, составляет $0,74 \pm 0,14$, или, что то же самое,

коэффициент избытка горючего по отношению к концентрации, определяемой формулой (1), $\alpha_r = 1,31 \pm 0,20$.

В [18] предложен метод расчета φ_r и φ_ϕ в точке флегматизации, основанный на закономерности стехиометричности горючей смеси при сгорании до CO и H₂O. В настоящей работе этот метод проверен на массиве полученных экспериментальных данных. Оказалось, что он дает возможность вычислять значения φ_r и φ_ϕ , определенные на стандартной установке, с достаточно высокой точностью. Так, относительно среднеквадратические погрешности расчета составляют 10 и 11% соответственно. Погрешности расчета по методу [18] концентраций горючего и разбавителя в точке флегматизации, определенных в установке II, существенно выше и обусловлены отмеченными выше качественными различиями в данных, получаемых на различных приборах.

Чтобы приближенно рассчитать φ_r и φ_ϕ , измеренные в установке II, предлагается следующий подход. Вначале вычисляем концентрации горючего и флегматизатора по методу [18]. Для определения φ_r воспользуемся найденной выше закономерностью постоянства α_r , а для нахождения φ_ϕ — выявленным в настоящей работе эмпирическим правилом приближительного постоянства $\Delta\varphi_\phi$ ($\Delta\varphi_\phi = 2,5\%$). Таким образом, формулы для определения концентраций горючего и разбавителя в точке флегматизации, найденной на установке II, имеют вид

$$\varphi_r = \varphi_r^c \bar{\alpha}_r, \quad (2)$$

$$\varphi_\phi = \varphi_\phi^c + \Delta\varphi_\phi. \quad (3)$$

где $\bar{\alpha}_r$, $\Delta\varphi_\phi$ — средние по массиву данных значения α_r и $\Delta\varphi_\phi$ ($\bar{\alpha}_r = 1,31$, $\Delta\varphi_\phi = 2,5\%$); φ_r^c , φ_ϕ^c — концентрации горючего и разбавителя в точке флегматизации, рассчитываемые по методу [18]. Относительная среднеквадратическая погрешность расчета φ_r и φ_ϕ по формулам (2) и (3) составляет 17 и 14% соответственно.

На практике часто бывает необходимо знать лишь концентрацию разбавителя в точке флегматизации (например, при составлении парогазовых смесей, неспособных гореть при любом содержании горючего в смеси). Анализ показал, что в этом случае вычисление φ_ϕ можно провести по методике [18], используя, однако, несколько другие значения эмпирического параметра γ , характеризующего флегматизирующую способность разбавителя. При этом для дифтордихлорметана и хлорпентафторэтана $\gamma = 3,4$ и $3,9$ соответственно. Относительная среднеквадратическая погрешность расчета φ_ϕ , определенной в установке II, равна 6%.

Таким образом, в настоящей работе проведено измерение концентрационных пределов воспламенения углеводородов в окислительных средах с повышенным содержанием кислорода при флегматизации хладами. Найдено, что области воспламенения, определенные в установке II, оказываются шире, чем при измерении в стандартном приборе, однако с увеличением содержания кислорода в окислительной среде относительное значение этой разницы убывает. Представлена теоретическая интерпретация полученных результатов. Показана возможность прогнозирования концентраций горючего и полностью замещенного фтор- и хлорсодержащего разбавителя в точке флегматизации при горении в окислительных средах с повышенным содержанием кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Coward, G. W. Jones. Bulletin 503, Bureau of Mines, Washington, 1952.
2. А. Н. Баратов. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1967, 12, 3, 276.
3. А. Н. Баратов. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, 21, 4, 369.
4. В. М. Кучер. — В кн.: Проблемы горения и тушения пожаров. Ч. II. М.: ВНИИПО, 1974.
5. А. Я. Корольченко, В. Н. Пап, Ю. Н. Шебеко и др. ЖФХ, 1981, 55, 4, 928.
6. D. M. Tucker, D. D. Drysdale, D. J. Rashash. Comb. Flame, 1981, 41, 3, 293.

7. E. C. Creitz. Fire Technology, 1972, 8, 2, 131.
8. E. R. Larsen, R. V. Ludwig. J. Fire and Flammability, 1979, 10, 69.
9. Ю. Н. Чернушкин, А. Н. Баратов, Н. М. Полознов.— В кн.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1973.
10. R. T. Pollard. Comb. Flame, 1971, 17, 3, 337.
11. H. E. Perlee, G. H. Martindill, M. G. Zabetakis. Bureau of Mines Report of Investigation N 6748. Washington, 1966.
12. Е. А. Кудрявцев, В. Н. Кривулин, А. И. Баратов и др.— В кн.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1982.
13. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
14. В. С. Бабкин, В. В. Заманщikov, А. М. Бадалян и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 44.
15. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
16. A. Masck. Comb. Sci. Technol., 1979, 21, 1/2, 43.
17. Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко, А. В. Иванов. ФГВ, 1981, 17, 6, 130.
18. Ю. Н. Шебеко, А. В. Иванов, А. В. Ильин. ФГВ, 1982, 18, 4, 31.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ МАГНИЯ И ЦИРКОНИЯ

*И. Е. Карпова, Е. П. Гончаров, О. А. Кочетов
(Ленинград)*

Воспламенение порошков металлов в газообразной окислительной среде представляет собой сложный физико-химический процесс, определяемый кинетическими закономерностями окисления и условиями тепло- и массообмена системы с окружающей средой. В теоретическом плане задача сводится к решению нестационарной системы дифференциальных уравнений теплового и материального баланса с диффузионным подводом газообразного реагента. Однако трудности строгого математического анализа процессов нестационарного тепло- и массообмена в пористой системе вплоть до самовоспламенения очевидны. В ряде работ предприняты попытки решать указанную задачу при значительных упрощениях. В [1] решался стационарный вариант данной задачи, в [2] с помощью интегрального осреднения Такемы при $Le = 1$ рассмотрена нестационарная система уравнений и предпринята попытка численного решения в общем случае. Отмечено, что многообразие получаемых режимов при численном счете не позволяет выявить влияние определяющих параметров в системе на ее воспламенение и довести результаты до количественных оценок.

Поэтому одним из авторов настоящей работы была рассмотрена соответствующая данной реакционной системе задача в частных производных [3, 4]. На основе интегрального осреднения [5] она сведена к нестационарной системе уравнений в полных производных, для которой определены характерные режимы с первым порядком экзотермической реакции по окислителю при диффузионном подводе газообразных реагентов.

Работы [4—5] носят сугубо теоретический характер. Представляло практический интерес, используя предложенный в [3] метод нахождения критических условий воспламенения слоя, определить их для конкретных веществ и затем сравнить с экспериментальными данными.

В качестве объектов исследования взяты порошки магния и циркония. К сожалению, имеющиеся в литературе кинетические характеристики окисления металлических порошков сильно различаются [6—10], что, по-видимому, связано с применением в этих работах порошков различных марок и дисперсности. Что касается значений коэффициента диффузии D и теплопроводности порошков λ , то они отсутствуют вовсе. В связи с этим для расчета критических условий самовоспламенения