

разных значений температуры при  $\alpha = 1,205$  и  $a = 6,38 \cdot 10^3$ . Видно, что при  $T_0 \geq 1500$  К и  $\rho/\mu \leq 40$  кмоль/м<sup>3</sup> полная энергия отличается от энергии смеси идеальных газов не более чем на 10%.

Зависимость полной молярной энергии  $\mu E$  от температуры (рис. 5) во всем, представляющем практический интерес, интервале изменения молярной плотности, описывается степенной функцией ( $\alpha = 1,205$ ,  $a = 6,55 \cdot 10^3$ ).

При равной начальной концентрации энергии начальное давление ниже у источника взрыва с более высокой начальной температурой, т. е. эффективный показатель адиабаты, определяемый тождеством  $\gamma_{эфф} = 1 + p\nu/E$ , уменьшается с повышением температуры продуктов. На рис. 6 представлены зависимости  $p/\rho E = f(T)$  для разных значений концентрации энергии. При равной начальной энергии ( $mE_0 = \text{const}$ ,  $m$  — масса ВВ) и равной концентрации энергии повышение начальной температуры вызывает снижение начального давления и уменьшает работу взрыва на ранних стадиях расширения. Соответственно доля энергии, передаваемая среде, на поздних стадиях расширения увеличивается.

Поступила в редакцию 19/II 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статическая физика. М.: Наука, 1964.
2. Н. М. Кузнецов, К. К. Шведов. ФГВ, 1966, 2, 4, 85.
3. Д. Кэй, Т. Лэби. Справочник физика экспериментатора. М.: ИЛ, 1949.
4. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М.: ГНТИ, 1960.
5. Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер. Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1959.

УДК 614.841.12

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ВИДА УГЛЕВОДОРОД — БРОМИСТЫЙ ЭТИЛ — ВОЗДУХ

Н. А. Терешина, А. В. Иванов, Ю. Н. Шебеко  
(Балашиха)

Бромистый этил — вещество, предельное по горючести. Небольшие изменения начальных параметров (увеличение размера реакционного сосуда, повышение начальной температуры, концентрации кислорода в воздухе) приводят к появлению области воспламенения паров этого вещества в воздухе [1]. Аналогичным образом ведет себя и хлористый метилен.

В работе [1] показано, что бромистый этил и хлористый метилен не горят в воздухе в трубе диаметром 5 см и длиной 1,5 м. В то же время известно, что небольшие добавки (~0,5%) паров спиртов (метилового, этилового, бутилового) к стехиометрической смеси хлористого метилена с воздухом приводят к появлению области воспламенения [2]. При этом пары спиртов в столь малых концентрациях в воздухе самостоятельно не горят [3].

В промышленных образцах бромистого этила могут присутствовать органические горючие примеси, которые, как и в случае хлористого метилена, возможно, будут промотировать горение паров вещества. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени в тройных смесях углеводород — бромистый этил — воздух, в которых активным горючим компонентом являлись пропан, *n*-бутан и изобутан.

Определение пределов воспламенения проводилось в трубе диаметром 5 см и длиной 1,5 м при распространении пламени от нижнего открытого конца трубы вверх. Методика эксперимента подробно изложена в работе [1]. В опытах использовалось вещество высокой степени чистоты.

Экспериментальные результаты приведены на рисунке. Нижние ветви кривых зависимости концентрации горючего ( $R$ ) в предельных смесях от концентрации бромистого этила ( $r$ ) отличны от кривых флегматизации, когда разбавитель негорючее вещество (см., например, [1, 4, 5]). Вблизи точки флегматизации происходит падение концентрации горючего с увеличением концентрации бромистого этила, что свя-

зано, вероятно, с частичным выгоранием последнего. При объемной концентрации бромистого этила в воздухе 6,5%, близкой к стехиометрической (6,1%), воспламенение не наступает при любой концентрации горючего в смеси. Аналогичные результаты получены в работах [6, 7], где исследованы пределы воспламенения тройных смесей изопентан — бромистый этил — воздух и *n*-гексан — бромистый этил — воздух.

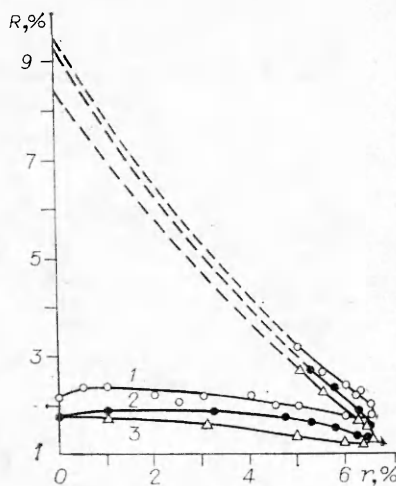
Как отмечено выше, небольшие добавки (~0,5%) горючих веществ к хлористому метилу приводят к появлению области воспламенения в воздухе [2]. Приведенные данные показывают, что воспламенение смеси бромистый этил — углеводородное горючее оказывается возможным лишь при существенно больших концентрациях последнего (более 1,5%). В этом поведении хлористого метилена и бромистого этила существенно различно. Попытаемся понять это различие, исходя из двухстадийного характера горения органических соединений в воздухе.

Известно, что горение органических соединений в воздухе протекает в две стадии: окисление исходного горючего до CO и H<sub>2</sub>O в предпламенной зоне и догорание CO до CO<sub>2</sub> в зоне реакции [2]. Согласно [8, 9], закономерности последнего процесса определяют предельные условия горения органических соединений.

В случае горения хлористого метилена исходное горючее окисляется в предпламенной зоне до CO и HCl (в силу большого относительного содержания хлора в молекуле исходного горючего CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> водород и водяные пары практически не образуются). В то же время известно, что горение окиси углерода в отсутствие в водородсодержащих добавок затруднено, т. е. затруднено протекание второй стадии горения хлористого метилена. Это приводит к отсутствию области воспламенения хлористого метилена в воздухе, хотя образующийся в конце первой стадии горения хлористый водород и не оказывает существенного ингибирующего влияния. Наличие же в исходной смеси небольших добавок (~0,5%) паров спиртов приводит к появлению в конце первой стадии горения молекул H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O с концентрацией более 1%, которая достаточна для промотирования горения окиси углерода [10]. При этом появляется область воспламенения паров хлористого метилена в воздухе.

Химические процессы с участием бромистого этила в предпламенной зоне приводят к образованию бромистого водорода, который является достаточно сильным ингибитором окисления окиси углерода в зоне горения [11]. Вследствие этого наличие в исходной смеси малых добавок более активных горючих веществ не может вызвать горение бромистого этила. Только в случае достаточно высокой концентрации активного горючего при условии, что концентрация бромистого этила не превышает 6,5%, смесь способна гореть.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В. В. Азатиану и А. И. Розловскому за участие в обсуждении результатов работы.



Пределы воспламенения смесей пропан — бромистый этил — воздух (1), *n*-бутан — бромистый этил — воздух (2) и *i*-бутан — бромистый этил — воздух (3).

Поступила в редакцию 29/VIII 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Ермаков, В. Т. Монахов.— В сб.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 2. М.: ВНИИПО, 1979.
2. R. D. Coffee, P. C. Vogel, J. J. Wheeler. Chem. Eng. Data, 1972, 17, 89.
3. В. Т. Монахов, В. Я. Гращенкова.— В сб.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 1. М.: ВНИИПО, 1978.
4. H. F. Coward, G. W. Jones. Bulletin 503. Bureau of Mines. Washington, 1952.
5. M. G. Zabetakis. Bulletin 627. Bureau of Mines. Washington, 1965.
6. В. М. Кучер.— В сб.: Пожарная профилактика и тушение пожаров. Вып. 2. М.: Стройиздат, 1964.
7. В. М. Кучер, Г. С. Клепикова.— В сб.: Пожарная профилактика и тушение пожаров. Вып. 4. М.: Стройиздат, 1968.
8. А. И. Розловский, Б. Б. Брандт. Докл. АН СССР, 1962, 145, 6.
9. А. С. Мальцева, А. И. Розловский, Ю. Е. Фролов. ЖВХО им. Менделеева, 1974, 19, 5.
10. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
11. R. M. Fristrom, P. Van Tiggelen. 17-th Symp. (International) on Comb. Leeds, 1979.