

## ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ СОСТАВАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И АЗОТА С ДОБАВКАМИ ГАЛОИДОУГЛЕРОДОВ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, office@cisp.spb.ru

Исследованы условия флегматизации метановоздушных смесей углекислым газом и азотом с добавлением  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  и  $\text{CF}_3\text{I}$ . При введении в  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  до 15 об. % этих веществ существенно падает значение минимальной флегматизирующей концентрации флегматизатора. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  не приводит к уменьшению минимальной флегматизирующей концентрации, а увеличение содержания  $\text{CF}_3\text{I}$  выше 15 об. % ведет к ее быстрому росту до значений, превышающих минимальную флегматизирующую концентрацию чистого азота. Установлено, что  $\text{CF}_3\text{I}$  является горючим газом и добавление его в метановоздушную смесь существенно расширяет область распространения пламени. Определены концентрационные пределы распространения пламени  $\text{CF}_3\text{I}$  в воздухе при нормальных условиях, измерены параметры взрыва.

Ключевые слова: метан, горение, флегматизация, трифторйодметан, трифторбромметан, тетрафтордибромэтан.

Настоящая работа выполнена в связи с анализом возможности создания эффективных систем объемного пожаротушения с применением в качестве тушащих веществ смесей азота или углекислого газа с галоидоуглеродами.

Известно, что трифторбромметан, тетрафтордибромэтан и трифторйодметан считаются одними из наиболее эффективных средств пожаротушения. Однако в последнее время появился ряд работ [1–4], в которых было показано, что данные по минимальной флегматизирующей концентрации (МФК) этих веществ для различных горючих смесей сильно занижены. Было показано, что при увеличении энергии источника зажигания значение МФК  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  возрастает в несколько раз. Объяснялось это тем, что ранее в большинстве экспериментов для зажигания смесей применяли пробой искрового промежутка индукционным генератором высокого напряжения. Из-за малой энергии таких источников в опытах определялся не концентрационный предел дефлаграции, а предел по энергии зажигания. Действительно, данные галоидоуглероды являются ингибиторами реакций окисления углеводородов при горении последних. Ингибиторы горения существенно снижают скорость распространения пламени и, следовательно, резко увеличивают энергию зажигания [5].

Целью данной работы было определение

состава смеси ингибитора с инертным газом, наиболее эффективной с точки зрения подавления дефлаграции. В качестве горючего газа использовался метан.

### 1. ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ С ДОБАВЛЕНИЕМ $\text{CF}_3\text{Br}$ И $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

Испытания проводились в автоклаве сферической формы из нержавеющей стали объемом 9.8 л при комнатной температуре и суммарном давлении компонентов, равном атмосферному.

Смеси готовились непосредственно в автоклаве. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов. У стенки в средней части автоклава устанавливалась электронагреваемая спираль для интенсификации конвекции при перемешивании газов. Температура спирали при перемешивании превышала температуру окружающей среды на  $60 \div 80$  °С. Время, необходимое для полного перемешивания, определялось с помощью газохроматографического анализа на модельных смесях.

Воспламенитель устанавливался в нижней части автоклава на расстоянии  $30 \div 40$  мм от стенки вблизи вертикальной оси симметрии. В качестве воспламенителя использовалась медная проволока (диаметр 0.1 мм, длина 6 мм), переплавляемая подачей напряжения от

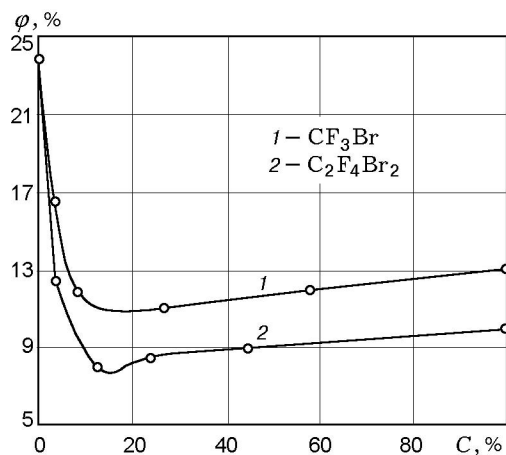


Рис. 1. Минимальная флегматизирующая объемная концентрация  $\text{CO}_2$  с добавкой  $\text{CF}_3\text{Br}$  или  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  в зависимости от их объемного содержания в смеси с  $\text{CO}_2$

конденсатора емкостью 10 400 мкФ, предварительно заряженного до 270 В. Напряжение от заряженного конденсатора подавалось с помощью мощного импульсного тиристора. Основная часть энергии, запасенной в конденсаторе, выделялась в дуговом разряде, возникавшем после переплавления проволоки. Величина эффективной энергии воспламенителя  $\approx 100$  Дж (оценка по подъему давления в камере после срабатывания воспламенителя в воздухе) выбрана на основании результатов работы [4], где исследовалось влияние энергии воспламенителя на значение МФК  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$  для метановоздушных пламен.

Давление при испытаниях регистрировалось малоинерционным датчиком давления ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны датчика не менее 10 кГц). С помощью электронного преобразователя ИВП-2 сигнал подавался на электронно-лучевой осциллограф С8-17 с параллельной цифровой записью. Факт распространения пламени или его отсутствия устанавливался по виду кривой записи давления после срабатывания источника зажигания, критерием было повышение давления после инициирования зажигания более чем на 20 кПа.

МФК смеси  $\text{CF}_3\text{Br}$  или  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  с  $\text{CO}_2$  определялось в серии опытов с различным объемным содержанием флегматизатора в стехиометрической смеси метан — воздух. На рис. 1 представлены результаты испытаний.

Как видно, при введении в  $\text{CO}_2$  до 15 об. %  $\text{CF}_3\text{Br}$  или  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  существенно падает значение МФК ( $\varphi$ ) флегматизатора. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  не только не снижает МФК, но даже несколько повышает ее значение.

## 2. ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АЗОТОМ С ДОБАВЛЕНИЕМ $\text{CF}_3\text{I}$

Испытания проводились при атмосферном давлении и комнатной температуре в стеклянном, вертикально расположенном цилиндре диаметром 80 мм и высотой 240 мм (см. далее рис. 4). Нижний торец сосуда закрывался шлифованной пластиной из органического стекла, которая отскакивала при взрыве, предохраняя сосуд от разрушения.

Технология приготовления смесей для испытаний аналогична вышеизложенной.

Воспламенитель устанавливался на расстоянии 80 мм от нижнего торца сосуда вблизи его оси симметрии. В качестве воспламенителя использовалась раскаленная спираль из молибден-рениевой проволоки. Диаметр проволоки 0,2 мм, диаметр спирали  $\approx 3$  мм, длина проволоки 142 мм, длина спирали  $8 \div 10$  мм.

Разогрев спирали происходил при подключении к ней конденсатора емкостью 1 400 мкФ, заряженного до напряжения 230 В. Напряжение от заряженного конденсатора подавалось с помощью мощного импульсного тиристора. Расчетная температура спирали 2 400 °С. Это значение, по-видимому, близко к реальному, поскольку переплавление спирали ( $\approx 2800$  °С) наблюдали при напряжении зарядки конденсатора, близком к прогнозируемому по расчету. Максимальная температура нагрева спирали достигалась за время  $\approx 5$  мс после срабатывания тиристора (установлено по максимуму свечения спирали с помощью фотодиода).

Факт воспламенения и распространения пламени контролировался визуально. В отдельных экспериментах применялась видеосъемка.

Тип воспламенителя выбран на основе результатов работы [3]. Предпочтение отдано раскаленной спирали, так как она оказывает меньшее слепящее воздействие на глаза наблюдателя, чем воспламенитель, описанный в § 1, что важно при визуальном контроле процесса.

На рис. 2 представлены результаты определения МФК смеси  $\text{N}_2$  с  $\text{CF}_3\text{I}$  в зависимости от содержания последнего. Наблюдается резкое

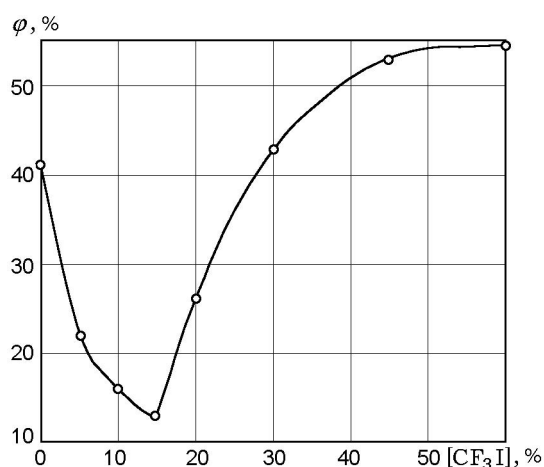


Рис. 2. Минимальная флегматизирующая концентрация  $N_2$  с добавкой  $CF_3I$  в зависимости от содержания  $CF_3I$  в смеси с  $N_2$

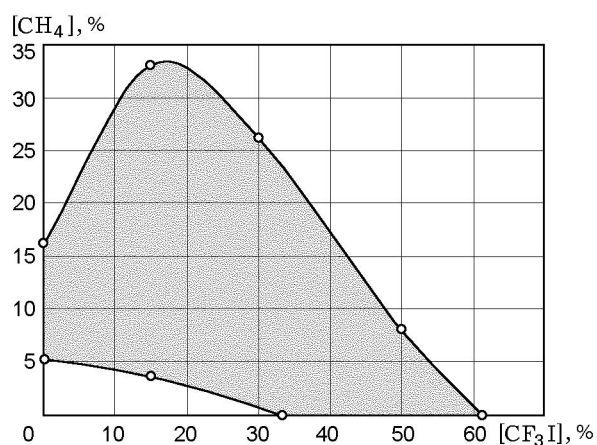


Рис. 3. Область распространения пламени в тройной смеси  $CH_4$  —  $CF_3I$  — воздух

снижение флегматизирующей способности таких смесей при содержании  $CF_3I$  в смеси с  $N_2$  выше 15 об. %.

При содержании  $CF_3I$  в смеси с  $N_2$  больше 28 об. % МФК смеси превышает значения МФК чистого азота. Так как молярная теплоемкость  $CF_3I$  значительно превосходит теплоемкость азота, остается предположить, что  $CF_3I$  участвует в процессе горения и это приводит к росту тепловыделения.

Учитывая вышеизложенное, были проведены дополнительные испытания смесей  $CF_3I$  — метан — воздух с целью определения границ области распространения пламени в этой трехкомпонентной системе. Результаты

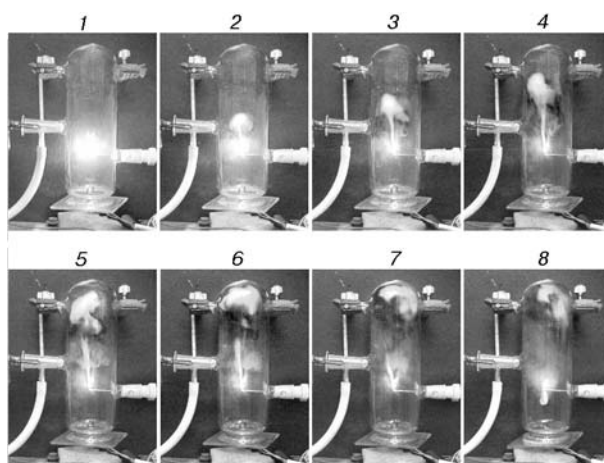


Рис. 4. Кадры видеосъемки распространения пламени по смеси  $CF_3I$  (47.5 об. %) с воздухом: интервал времени между кадрами 1/15 с; кадр 1 — примерно 1/15 с после максимума температуры спирали, кадр 8 — отскок предохранительной пластины в нижней части сосуда

испытаний представлены на рис. 3. Как видно, добавление  $CF_3I$  существенно расширяет область распространения пламени в смесях метан — воздух и, более того,  $CF_3I$  горит в воздухе и в отсутствие метана.

Концентрационные пределы распространения пламени в смеси  $CF_3I$  — воздух составляют 33.5 ÷ 61.5 об. %.

На рис. 4 приведены кадры видеосъемки распространения пламени по смеси  $CF_3I$  — воздух. Как видно, пламя распространяется со скоростью, несколько меньшей скорости конвективного всплытия очага пламени. Пламя быстро теряет форму сферы и принимает характерную для медленно горящих смесей форму зонтика.

### 3. ДАВЛЕНИЕ ВЗРЫВА И СКОРОСТЬ РОСТА ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВЗРЫВЕ СМЕСЕЙ $CF_3I$ — МЕТАН — ВОЗДУХ

Испытания проводились в вертикально расположенном цилиндрическом автоклаве из нержавеющей стали объемом 0.325 л (диаметр 48 мм).

Технология приготовления смесей, измерения и регистрации давления и критерии оценки результатов испытаний аналогичны изложенным в § 1.

Воспламенитель, описанный в § 2, располагался на расстоянии 30 ÷ 35 мм от нижнего торца автоклава вблизи его оси симметрии.

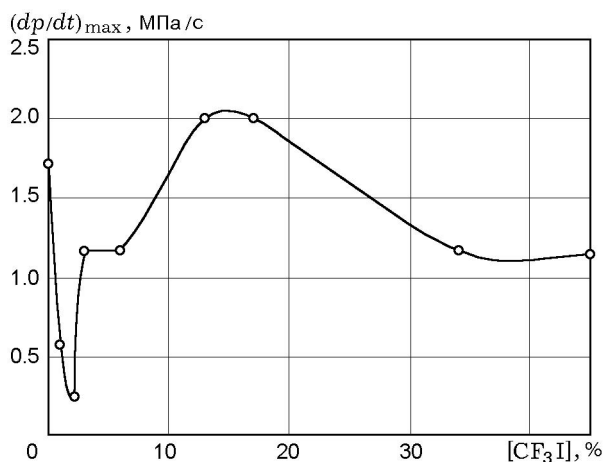


Рис. 5. Максимальная скорость роста давления при взрыве смеси  $\text{CH}_4$  —  $\text{CF}_3\text{I}$  — воздух в автоклаве объемом 0.325 л в зависимости от содержания  $\text{CF}_3\text{I}$  (содержание  $\text{CH}_4$  постоянно и равно 6 %)

На рис. 5 представлены результаты испытаний, в которых содержание метана (6 об. %) было постоянным, а содержание  $\text{CF}_3\text{I}$  и воздуха варьировалось. Ингибирующее воздействие  $\text{CF}_3\text{I}$  наблюдается при его содержании до 2 об. %. При дальнейшем увеличении доли  $\text{CF}_3\text{I}$  максимальная скорость роста давления при взрыве увеличивается, что, по-видимому, связано с горением  $\text{CF}_3\text{I}$  в избыточном по отношению к метану кислороде. Снижение скорости горения после достижения концентрации  $\text{CF}_3\text{I}$  17 об. % объясняется достижением стехиометрического соотношения метан —  $\text{CF}_3\text{I}$  — кислород.

На рис. 6 представлены результаты испытаний, в которых содержания метана (9 об. %) и кислорода (18 об. %) были постоянными, а доли  $\text{CF}_3\text{I}$  и азота варьировались. Видно, что и при стехиометрическом соотношении метан/кислород ингибирующее воздействие  $\text{CF}_3\text{I}$  на процесс горения прекращается после достижения содержания 2 об. %.

Следует отметить, что минимум в зависимости, приведенной на рис. 2, также наблюдается при содержании  $\text{CF}_3\text{I}$  в смеси с метаном, воздухом и азотом около 2 об. %.

#### 4. ПАРАМЕТРЫ ВЗРЫВА СМЕСЕЙ $\text{CF}_3\text{I}$ — ВОЗДУХ

На рис. 7 приведены зависимости максимального прироста давления и максимальной

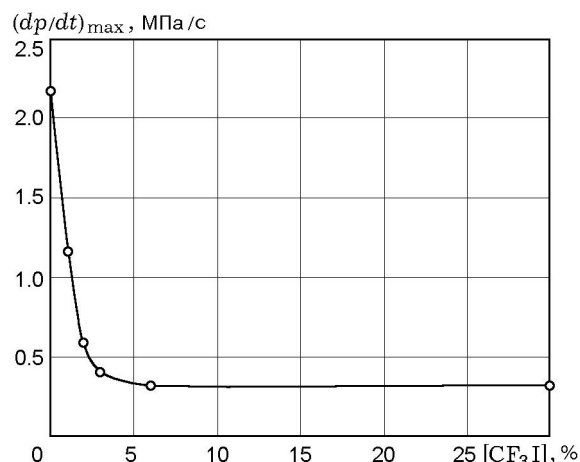


Рис. 6. Максимальная скорость роста давления при взрыве смеси  $\text{CH}_4$ — $\text{O}_2$ — $\text{N}_2$ — $\text{CF}_3\text{I}$  в автоклаве объемом 0.325 л в зависимости от содержания  $\text{CF}_3\text{I}$  (содержания  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  постоянны и равны 9 и 18 об. % соответственно)

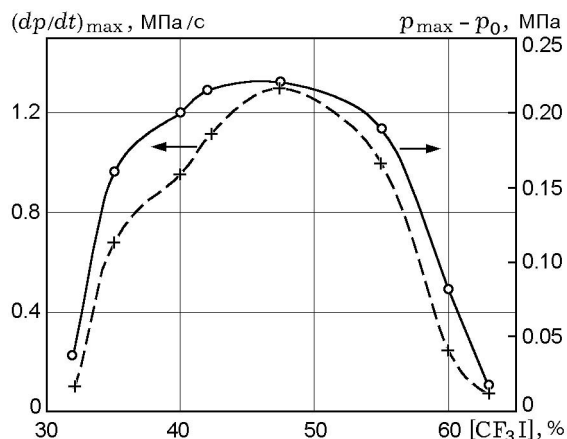


Рис. 7. Максимальное давление взрыва и максимальная скорость роста давления при взрыве смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  с воздухом в автоклаве объемом 0.325 л в зависимости от содержания  $\text{CF}_3\text{I}$

скорости роста давления при взрыве от состава смеси, полученные в автоклаве объемом 0.325 л (см. § 3).

Для уточнения максимальных параметров взрыва были проведены дополнительные испытания в автоклаве объемом 4.8 л (вертикально расположенный цилиндр из нержавеющей стали диаметром 148 мм). Система регистрации давления та же, что описана в § 1. Воспламенитель устанавливался на расстоянии 70 ÷ 75 мм от нижнего днища автоклава на оси его сим-

Результаты испытаний смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  (47.5 об. %) с воздухом в автоклаве объемом 4.8 л ( $p_0 = 0.1$  МПа,  $T_0 = 15 \div 17$  °С)

Номер эксперимента	$E$ , Дж	$p_{\max} - p_0$ , МПа	$\left. \frac{dp}{d\tau} \right _{\max}$ , МПа/с
1	217	0.33	0.8
2	157	0.39	1.35
3	117	0.38	1.45
4	92	0.39	1.6
5	62	0.28	1.5
6	50.5	0.28	0.65
7	41	0.36	1.1

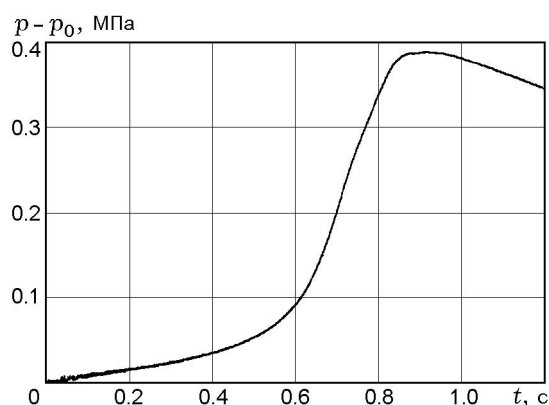


Рис. 8. Оциллограмма давления в автоклаве объемом 4.8 л после инициирования горения смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  (47.5 об. %) с воздухом (см. испытание № 4 в таблице)

метрии. В качестве воспламенителя использовалась нихромовая проволока (диаметр 0.1 мм, длина 4 мм), переплавляемая подачей напряжения от предварительно заряженного (250 ÷ 320 В) конденсатора емкостью 880 ÷ 4860 мкФ. Напряжение от заряженного конденсатора подавалось с помощью мощного импульсного тиристора. Основная часть энергии, запасенной в конденсаторе, выделялась в дуговом разряде, возникавшем после переплавления проволоки. Энергия, отдаваемая конденсатором ( $E$ ), варьировалась в пределах 41 ÷ 217 Дж. Результаты испытаний представлены в таблице. Максимальный прирост давления составил 0.39 МПа, максимальная скорость роста давления 1.6 МПа/с.

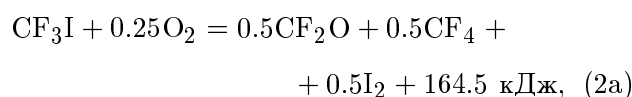
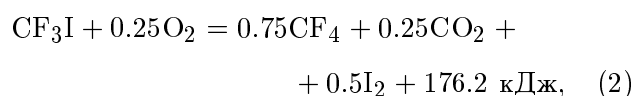
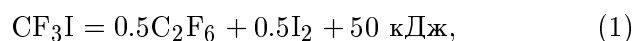
На рис. 8 приведена одна из оцилло-

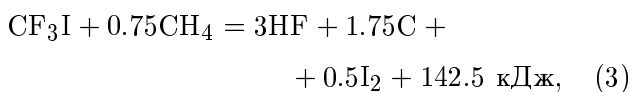
грамм давления, полученных при горении смеси  $\text{CF}_3\text{I}$  — воздух в автоклаве объемом 4.8 л. Примерно в течение 0.5 с идет медленное нарастание давления, остальной прирост давления ( $\approx 85$  %) происходит за  $t \approx 0.35$  с. Такой ход процесса хорошо согласуется с кадрами видеосъемки процесса горения  $\text{CF}_3\text{I}$  в стеклянном сосуде на рис. 4: время подъема очага горения до верха сосуда там составляет  $\approx 0.25$  с, далее в верхней части сосуда образуется завихрение, процесс горения ускоряется. Из-за малого диаметра отверстия сброса газа ( $\approx 4$  мм) давление в сосуде возрастает и предохранительная пластина в нижней части сосуда отскакивает. Примерно то же, по-видимому, происходит и в автоклаве объемом 4.8 л. В течение  $\approx 0.5$  с медленно растущий очаг горения поднимается до верха автоклава (расстояние от воспламенителя до верха автоклава примерно вдвое больше, чем в стеклянном сосуде), далее процесс резко ускоряется из-за турбулизации газовой смеси в процессе всплытия очага.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что максимальный флегматизирующий эффект рассмотренных смесей галоидоуглеродов с азотом и углекислым газом достигается при содержании галоидоуглеродов в них 15 об. %. Снижение флегматизирующей способности этих смесей при более высоком содержании галоидоуглеродов, по-видимому, связано с тем, что становится заметным вклад экзотермических реакций с их участием. Действительно, смеси  $\text{CF}_3\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  с воздухом самовоспламеняются при температурах 600 ÷ 700 °С [6], что намного ниже температуры во фронте пламени.

Рассмотрим подробнее на примере с  $\text{CF}_3\text{I}$  экзотермические реакции, протекание которых возможно во фронте пламени (расчет тепловых эффектов выполнен по данным из [7]):





Анализ приведенных реакций показывает, что  $\text{CF}_3\text{I}$  может выступать как в качестве горючего — при избытке кислорода (уравнения (2) или (2а)), так и в качестве окислителя — при недостатке кислорода (уравнение (3)). Это объясняет расширение пределов распространения пламени в метановоздушных смесях при введении в них  $\text{CF}_3\text{I}$ .

Термодинамический расчет показал, что, например, для смеси, соответствующей составу последней точки на кривой рис. 2 (метан — 4.1 об. %), теплота сгорания с учетом уравнений (1)–(4) примерно вдвое выше по сравнению с окислением метана кислородом при условии, что  $\text{CF}_3\text{I}$  остается инертным компонентом. По нашему мнению, эта оценка вполне объясняет отсутствие флегматизирующего действия при введении больших количеств  $\text{CF}_3\text{I}$  в горючую смесь.

Дефлаграция в смесях  $\text{CF}_3\text{I}$  — воздух связана, по-видимому, с протеканием реакций (2) или (2а). Максимальные значения параметров взрыва (см. рис. 7) получены вблизи стехиометрии этих реакций. Расчетная оценка адиабатической температуры горения (по уравнению реакции (2а)) при постоянном объеме дала значение 1750 К. Расчетная оценка отношения максимального давления взрыва к начальному давлению составила 6.6. Максимальное экспериментальное значение этого параметра, полученное в автоклаве объемом 4.8 л, равно 4.9. Следует отметить, что, несмотря на низкую скорость горения, режим дефлаграции имел место и в камере небольшого (48 мм) диаметра.

Таким образом, можно сказать, что рассмотренные галоидоуглероды являются хорошими ингибиторами горения, но плохими флегматизаторами и их целесообразно применять в смеси с инертными в условиях пламени веществами.

$\text{CF}_3\text{I}$  является горючим газом, и этот факт должен учитываться при проектировании систем пожаротушения с его применением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Zlochover I. A., Hertzberg M.** The inerting of methane-air mixtures by halon 1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ) and halon substitutes // Proc. of the Halon Alternative Working Conf. Albuquerque, NM, 1991. P. 122–130.
2. **Heinonen E. W.** The effect of ignition source and strength on sphere inertion results // Proc. of the Halon Alternative Working Conf. Albuquerque, NM, 1993. P. 565–576.
3. **Лисочкин Я. А., Позняк В. И., Белевцев Е. Г.** Влияние источника зажигания на экспериментально определяемое значение минимальной флегматизирующей концентрации трифторидметана для метано- и гептановоздушных смесей // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 55–59.
4. **Лисочкин Я. А.** Влияние энергии источника зажигания на экспериментально определяемое значение минимальной флегматизирующей концентрации галоидоуглеводородов // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 4. С. 3–7.
5. **Зельдович Я. Б., Симонов Н. Н.** К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23, вып. 1. С. 1361–1375.
6. **Пожаровзрывоопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: В 2 кн. / Под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.
7. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. / Отв. ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.

Поступила в редакцию 9/IX 2004 г.