### МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ ОРДЕНА «ЗНАК ПОЧЕТА» НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ОБОРОНЫ МЧС РОССИИ» (ФГБУ ВНИИПО МЧС РОССИИ)

На правах рукописи

ACULORIA

ШЕБЕКО Алексей Юрьевич

### ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Специальность: 05.26.03 – Пожарная и промышленная безопасность (нефтегазовая отрасль, технические науки)

#### **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,

профессор, член-корреспондент РАН

Азатян Вилен Вагаршович

Москва - 2019

### оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Современное состояние исследований в области обеспечения	
пожаровзрывобезопасности газовых технологических сред	
производственных процессов нефтегазовой отрасли	16
1.1 Влияние флегматизаторов различной химической природы на	
характеристики пожаровзрывоопасности смесей горючих газов и паров с	
различными окислительными средами	16
1.2 Влияние флегматизаторов различной химической природы на	
диффузионные пламена	17
1.3 Химические механизмы процессов горения и ингибирования	26
1.4 Влияние фрикционных искр на возможность воспламенения горючих	
парогазовых смесей	51
1.5 Выбор направлений исследований	52
Глава 2 Описание экспериментальных установок и методик проведения	
экспериментальных исследований	57
2.1 Методика определения характеристик воспламенения и горения	
горючих газовых смесей	57
2.2 Методика определения характеристик диффузионного горения	59
Глава 3 Экспериментальное исследование влияния фторированных	
углеводородов на характеристики воспламенения и горения горючих газов	
с окислительными средами на основе кислорода	63
3.1 Постановка задачи	63
3.2 Результаты определения концентрационных пределов распространения	
пламени	69
3.3 Результаты определения максимального давления взрыва и	
максимальной скорости нарастания давления взрыва для смесей	
околопредельного состава	82
3.4 Результаты определения нормальной скорости горения для смесей	
околопредельного состава	97
Глава 4 Экспериментальное исследование влияния фторированных	
углеводородов на характеристики воспламенения и горения горючих газов	
в закиси азота	116

4.1 Определение характеристик горения смесей вида CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O в замкнутом 116 сосуде ..... 4.2 Определение характеристик горения смесей вида CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>... 123 4.3 Определение характеристик горения смесей вида CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород (C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) ..... 134 4.4 Определение характеристик горения смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород ..... 141 Экспериментальное исследование влияния фторированных Глава 5 углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей горючих газов с окислительными средами на основе кислорода.... 156 5.1 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели стехиометрических пожарной опасности водородовоздушных И метановоздушных смесей ..... 156 5.2 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей вида H<sub>2</sub> - (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) при различных концентрациях кислорода в окислителе ..... 161 5.3 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей вида CH<sub>4</sub> – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) при 166 различных концентрациях кислорода в окислителе ..... Глава 6 Экспериментальные исследования по определению огнетушащих концентраций газовых средств тушения по отношению к диффузионным пламенам метана и водорода при одновременной подаче огнетушащих газов в горючее и окислитель..... 171 171 6.1 Постановка задачи ..... 6.2 Результаты определения предельных концентраций огнетушащих газов по отношению к диффузионному пламени метана ..... 173 6.3 Результаты определения предельных концентраций огнетушащих газов 177 по отношению к диффузионному пламени водорода ..... Глава 7 Методика оценки возможности зажигания горючих парогазовых 185 смесей искрами удара и трения ..... 7.1 Описание методики оценки возможности зажигания горючих 185 парогазовых смесей искрами удара и трения..... 7.2 Изучение зажигающей способности фрикционных искр ..... 188 Глава 8 Теоретическое исследование характеристик 193 пожаровзрывоопасности газовых сред сложного состава.....

8.1 Аналитическое исследование проявления эффекта самоингибирования в	
формировании коцентрационных пределов распространения пламени	193
8.2 Исследование применимости правила Ле – Шателье для предельных	
составов газовых смесей по отношению к кинетическим и диффузионным	
пламенам	214
8.3 Численное моделирование распространения плоского одномерного	
пламени водород – метан – воздух	232
8.4 Численное моделирование самовоспламенения водородсодержащих	
смесей в присутствии флегматизаторов	246
8.5 Об эмпирическом правиле постоянства адиабатической температуры	
горения вблизи концентрационных пределов распространения пламени	262
8.6 Влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения смесей	
водорода и метана с закисью азота и азотокислородными окислительными	
средами	278
8.7 О природе концентрационных пределов распространения пламени в	
парогазовых смесях	295
8.8 Об эмпирическом правиле постоянства нормальной скорости горения	
газов и паров на пределах распространения пламени	302
8.9 О влиянии органических соединений на концентрационные пределы	
распространения пламени галогенированных углеводородов	309
Глава 9 Теоретическое исследование влияния газовых и водяных завес на	
ограничение распространения горючих газов и паров	315
9.1 Расчетная оценка параметров рассеяния проливов сжиженного	
природного газа на твердую поверхность	315
9.2 Влияние газовых завес на предотвращение распространения аварийных	
утечек горючих газов и паров	325
9.3 Влияние водяных завес на предотвращение распространения аварийных	
утечек горючих газов и паров	348
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	367
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	370
ПРИЛОЖЕНИЕ. Акты внедрения результатов работы	416

#### введение

#### Актуальность темы исследования

Развитие нефтегазовой отрасли в нашей стране привело к необходимости внедрения новых технологий, характеризующихся большими объемами обращающихся в производстве горючих газов и легковоспламеняющихся жидкостей, использованием технологических сред сложного состава и высокими параметрами ведения технологических процессов (давление, температура). Это может привести к повышению пожаровзрывоопасности предприятий отрасли, если не разработать и внедрить адекватные уровню опасности защитные мероприятия. Эти мероприятия в соответствии с требованиями Федерального закона от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» должны формировать системы предотвращения пожара И противопожарной защиты. При этом представляются наиболее эффективными флегматизация такие мероприятия, как взрывоопасных сред (реализует требование п.5 статьи 49 указанного Федерального закона) и правильная оценка искробезопасности степени применяемых конструкционных материалов (реализует требование п.7 статьи 50 Федерального закона) и использование водяных и газовых завес для предотвращения распространения газовых облаков при авариях (реализует требование п.4 статьи 49 Федерального закона). Реализация указанных мероприятий позволит повысить уровень безопасности применения технологических сред предприятий нефтегазовой отрасли.

В последние годы происходит быстрое развитие и внедрение новых эффективных производственных процессов на объектах нефтегазовой отрасли, связанных с обращением в технологических аппаратах горючих газов и легковоспламеняющихся жидкостей. При этом зачастую используются технологические среды, содержащие кислород, в том числе и в концентрациях, Поэтому обеспечения отличных OT воздуха. возникает задача пожаровзрывоопасности указанных процессов, которая вряд ли может быть летальной решена без оценки параметров пожаровзрывоопасности

обращающихся парогазовых сред как в нормальном режиме работы, так и в Особый аварийных условиях. интерес представляют такие показатели, Федеральным 22.07.2008 123-Φ3 регламентированные законом ОТ N⁰ пожарной «Технический регламент о требованиях безопасности», как концентрационные пределы распространения пламени (c точки зрения предотвращения образования горючих парогазовых сред), а также максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения (с точки зрения применения средств пожаровзрывозащиты). В то же время данные по указанным показателям для технологических сред сложного состава (в том числе содержащих кислород в концентрациях, отличных от его содержания в воздухе) весьма немногочисленны и зачастую противоречивы.

В настоящее время на смену бромированным углеводородам новое семейство газовых огнетушащих средств на основе фторированных углеводородов. Однако проведенные в ряде стран мира исследования показали, что фторированные углеводороды могут не только подавлять горения, но в ряде случаев и промотировать его. Особенно неясным является этот вопрос в случае окислительных сред, отличных от воздуха (например, азото-кислородные смеси с повышенным или пониженным содержанием кислорода по отношению к воздуху, закись азота). При этом эффекты ингибирования или промотирования зависят также от того, являются ли исходные газовые смеси околопредельными или околостехиометрическими.

В ряде технологических процессов предприятий нефтегазовой отрасли (например, при нитровании органических соединений) используется закись азота, являющаяся активным окислителем, способным образовывать взрывоопасные смеси с горючими газами и парами. При этом данные по пожаровзрывоопасности таких смесей, имеющиеся В литературе, И немногочисленны зачастую противоречивы. В ряде имеющихся в литературе исследований по изучению показателей пожаровзрывоопасности газопаровоздушных смесей, в качестве окислителей в которых применялись среды, представляющие собой смеси азота и кислорода, а также закись азота, выявлена определенная схожесть химических

механизмов воспламенения и горения. В кинетических схемах, описывающих указанные процессы, химические реакции с молекулярным кислородом играют существенную роль. При этом молекулярный кислород образуется в результате реакций, связанных с распадом молекулы закиси азота. В связи с этим актуальной является задача изучения характеристик пожаровзрывоопасности газовых смесей сложного состава, содержащих закись азота в качестве окислителя, при рассмотрении закиси азота в качестве модельной окислительной среды, имеющей повышенную по отношению к воздуху концентрацию кислорода.

Представленные в литературе работы по изучению предельных условий гашения газовых диффузионных факелов при одновременной подаче флегматизатора в потоки горючего и окислителя весьма немногочисленны. При этом практически отсутствуют расчетные формулы, позволяющие оценить минимальные гасящие концентрации флегматизатора при его одновременной подаче в горючее и окислитель.

Одним из способов повышения пожарной безопасности предприятий нефтегазовой отрасли является минимизация возможных источников зажигания. Среди возможных источников зажигания в первую очередь следует отметить искры удара и трения (фрикционные искры). В то же время до сих пор нет стандартизованной методики определения зажигающей способности фрикционных искр, что многом вызвано недостаточным BO знанием закономерностей процессов при воздействии фрикционных искр на парогазовые смеси.

Одним из часто применяемых на практике способов предотвращения распространения горючих газов и паров при авариях с разгерметизацией технологического оборудования на взрывоопасных производственных объектах является устройство водяных или паровых завес. Применение завес регламентируется требованиями отечественных и международных нормативных документов. В литературе достаточно подробно описано влияние паровых и водяных завес на предотвращение распространения горючих газов и паров, в то

же время не представлено работ по изучению действия газовых завес инертного газа (например, азота).

Учитывая вышесказанное, тема диссертации, направленной на решение отмеченных выше вопросов, представляется актуальной.

#### Степень разработанности темы исследования

Над ответами на указанные вопросы работали как отечественные, так и зарубежные ученые, среди которых следует упомянуть работы таких исследователей, как В.В. Азатян, А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, И.А. Болодьян, В.М. Николаев, В.И. Макеев, Н.П. Копылов, С.Н. Копылов, И.Р. Бегишев, С.М. Фролов, А.А. Борисов, К.Я. Трошин, О.П. Коробейничев, В.С. Бабкин, А.М. Коржавин, А.И. Карпов, А.Я. Лисочкин, А.А. Комаров, В.С. Кравченко, В.Ю.Навценя, И.А.Кириллов, И.И. Стрижевский, С.С. Гескин, Г.И. Скачков, Б.Б. Брандт, А.И. Розловский, М.G. Zabetakis, G. Dixon- Lewis, G.S. Holmstedt, R.G. Zalosh, G.T. Linteris, N. Saito, N. Vahdat Y. Warhatz, A. Hamins, V. Babushok, H. Ohtani, A. Takahashi, C. Proust, T. Komou, F. Powell, A. Rogers, V.P. Balakhnine, Y. Koshiba, R. Mevel, A.M. Dean и другие). При этом ряд вопросов оказался нерешенным. Это относится к флегматизации газопаровоздушных смесей при наличии в окислительной среде или окислителе повышенной или пониженной по отношению к воздуху концентрации кислорода, тушением пламен горючих газов при одновременной подаче огнетушащего агента в горючее и окислитель, особенностями зажигания указанных смесей фрикционными искрами, а также влиянием газовых и водяных завес на ограничение распространения горючих газов и паров остается по прежнему малоисследованным.

Целью работы является повышение уровня пожарной безопасности предприятий нефтегазовой отрасли путем снижения пожаровзрывоопасности парогазовых технологических сред на основе экспериментального и теоретического исследования закономерностей воспламенения и горения газовых смесей при наличии окислительных сред на основе кислорода и закиси азота в присутствии флегматизаторов различной химической природы.

Для достижения указанной цели ставятся и решаются следующие задачи:

 экспериментально изучить закономерности влияния фторированных углеводородов на характеристики воспламенения и горения смесей горючих газов с окислительными средами на основе кислорода при различных его концентрациях в окислительной среде;

2) экспериментально исследовать закономерности влияния фторированных углеводородов на характеристики воспламенения и горения горючих газов в окислительных средах на основе закиси азота;

3) провести экспериментальное исследование огнетушащих концентраций газовых средств тушения по отношению к диффузионным пламенам метана и водорода при одновременной подаче огнетушащих газов в горючее и окислитель;

4) создать метод оценки искробезопасности конструкционных материалов;

5) выполнить теоретическое исследование особенностей процессов воспламенения и горения сложных газовых составов, позволяющее лучше понять закономерности протекания этих процессов для обоснованного применения способов снижения пожаровзрывоопасности технологических сред производств нефтегазовой отрасли;

6) провести теоретическое исследование влияния газовых и водяных завес на ограничение распространения горючих газов и паров (расчетная оценка параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа на твердую поверхность; оценка влияния газовых и водяных завес на предотвращение распространения аварийных утечек горючих газов и паров).

Объектом исследования являются газовые технологические среды производственных процессов нефтегазовой отрасли.

**Предметом исследования** являются способы обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических сред предприятий нефтегазовой отрасли:

- флегматизация газовых смесей фторированными углеводородами в различных окислительных средах;

- применение искробезопасных материалов технологического оборудования;

- тушение диффузионных газовых пламен при одновременной подаче огнетушащих газов в горючее и окислитель;

- применение газовых и водяных завес в целях ограничения распространения горючих газов и паров.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- получены новые экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени в смесях вида горючий газ (водород, метан) – флегматизатор – окислитель (смесь азота и кислорода с различным содержанием O<sub>2</sub>) - флегматизатор, а также параметрам взрыва (максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения) для указанных смесей (задача 1);

 получены новые экспериментальные данные по влиянию фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности горючих газов в окислительных средах на основе закиси азота (задача 2);

- обнаружено двоякое влияние фторзамещенных углеводородных ингибиторов (ингибирующее и промотирующее) на показатели пожарной опасности смесей вида горючий газ – окислительная среда – фторзамещенный ингибитор в зависимости от вида горючего, состава и вида окислительной среды, а также вида и концентрации фторированного углеводорода (задачи 1 и 2);

- обнаружен эффект немонотонного изменения давления в замкнутом сосуде в начальной стадии взрыва смесей околопредельного состава, обусловленный особенностями формирования самораспространяющегося фронта пламени (задачи 1 и 2);

ингибиторы (бромистый выявлено, что изученные водород, фторированные углеводороды) обладают значительно меньшей флегматизирующей способностью по отношению к горючим смесям с закисью азота В качестве окислителя, чем В случае смесей с воздухом И азотокислородными составами с повышенным содержанием кислорода (задача 2);

- впервые показано, что в присутствии небольших добавок горючих газов (метан или водород) (около 1,0 (об.)) возможно распространение пламени в смесях вида закись азота – фторированный углеводород (задача 2);

 получена новая формула, позволяющая вычислять огнетушащие концентрации газовых агентов при их одновременной подаче в горючее и окислитель (задача 3);

- предложен новый метод оценки искробезопасности конструкционных материалов, основанный на сочетании ударов и трения указанных материалов (задача 4);

- выявлено нарушение эмпирического правила приблизительного постоянства адиабатической температуры горения околопредельных смесей, справедливого для химически инертных флегматизаторов (задача 5);

выявлено нарушение эмпирического правила постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей водород – флегматизатор – окислительная среда (задача 5);

– обнаружено, что газовые завесы значительно менее эффективны для ограничения распространения газовых облаков, чем водяные (задача 6).

Теоретическая значимость работы заключается в:

- обнаружении двоякого действия фторированных углеводородов как ингибиторов и промоторов горения газовых смесей;

- выявлении эффекта распространения пламени в смесях вида закись азота – фторированный углеводород при наличии в смеси небольших (около 1,0 % (об.)) добавок метана или водорода;

- обнаружении возможности роста максимального давления взрыва и снижения максимальной скорости нарастания давления взрыва при добавлении в горючую смесь фторсодержащих ингибиторов;

- выявлении важной роли эффекта самоингибирования в формировании концентрационных пределов распространения пламени смесей горючее – флегматизатор – окислительная среда;

- определении области применения формулы Ле- Шателье для предельных условий горения в случае кинетических и диффузионных пламен;

- выявлении границы области применения эмпирического правила постоянства адиабатической температуры горения вблизи концентрационных пределов распространения пламени;

- определении области применения эмпирического правила постоянства нормальной скорости горения газов и паров около концентрационных пределов распространения пламени;

- обнаружении меньшей эффективности газовых завес по сравнении с водяными.

Практическая значимость результатов работы заключается:

- в определении характеристик пожаровзрывоопасности газовых смесей вида горючее – флегматизатор – окислительная среда (концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения), необходимых для разработки систем предотвращения пожара и взрыва и систем пожаровзрывозащиты технологических процессов нефтегазовой отрасли с обращением горючих газов и паров;

- в разработке государственного стандарта ГОСТ Р 58068-2018 «Конструкционные материалы. Метод испытаний на искробезопасность»;

- в разработке межгосударственного стандарта ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»;

- в разработке методического пособия «Расчет концентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесей сложного состава», позволяющее расчетным путем определять концентрационные пределы при разработке безопасных технологических регламентов производственных процессов;

- в использовании результатов работы для обеспечения пожаровзывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли (при разработке проектных решений комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических

заводов по переработке тяжелой карбоновой нефти ОАО «Танеко» (ОАО «ВНИПИнефть»; в деятельности ООО «Газпром Газобезопасность» при оценке уровня пожарной безопасности технологических процессов предприятий газовой отрасли, организации обучения сотрудников указанных предприятий и проведении учений пожарных и спасательных подразделений); в ЦКБ «Коралл» при разработке системы флегматизации помещений, в которых невозможно устройство легкосбрасываемых конструкций;

- в применении результатов работы в учебном процессе Академии ГПС МЧС России в учебно-научном комплексе процессов горения и экологической безопасности на кафедре процессов горения.

Совокупность проведенных исследований может быть квалифицирована как решение крупной народнохозяйственной проблемы – повышение пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли путем использования новых средств взрывопредупреждения и взрывозащиты объектов отрасли.

#### Методология и методы исследования

Использованы современные методы экспериментального исследования процессов воспламенения и горения горючих газовых смесей, позволяющие получать достоверные результаты. Применены современные программные комплексы (FDS, Chemical Workbench) для теоретического изучения процессов воспламенения и горения.

Информационной основой исследования явились публикации в отечественных и зарубежных изданиях, а также отечественные и зарубежные стандарты и нормы.

#### Положения, выносимые на защиту:

- новые экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени смесей вида горючий газ (водород, метан) – флегматизатор (трифторметан CF<sub>3</sub>H, пентафторэтан C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, перфторбутан C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) – окислительная среда (смесь азота и кислорода с содержанием O<sub>2</sub> 15, 20,6, 25 %

(об.)) и параметрам взрыва (максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения) указанных смесей;

- эффект двоякого влияния фторированных углеводородов (ингибирующего или промотирующего) на горение околопредельных смесей с проявлением как свойств дополнительного горючего, так и свойств дополнительного окислителя;

 эффект одновременного роста максимального давления взрыва и падения максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения при добавлении фторированных флегматизаторов в околостехиометрические газовые смеси;

- новый метод оценки искробезопасности конструкционных материалов, позволяющий сочетать как удары, так и трение указанных материалов;

эффект распространения пламени в смесях вида горючий газ –
фторированный углеводород при наличии в смеси небольших (около 1,0 % (об.))
закиси азота;

- эффект значительно меньшей эффективности газовых завес по сранению с водяными в отношении ограничения распространения газовых облаков.

Степень достоверности основных результатов диссертации подтверждается их внутренней непротиворечивостью, согласованностью законами физики, химии и данными других авторов, положительными результатами их внедрения.

Личный вклад автора в проведение исследований заключается в постановке решаемых задач, руководстве и непосредственном участии в проведении экспериментальных и теоретических исследований, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов по результатам исследований, руководство работами по внедрению результатов исследований.

#### Апробация результатов работы

По теме диссертации сделано 27 докладов на международных научнопрактических конференциях, симпозиумах и семинарах, в том числе:

- на XIX, XX, XXI, XXII, XXIV, XXIX научно- практических конференциях ВНИИПО в части вопросов обеспечения пожарной безопасности производственных объектов нефтегазовой отрасли (2005; 2007; 2008; 2009; 2010; 2012; 2017);

- 5-ом Международном коллоквиуме по импульсной и непрерывной детонации (Москва, 2006);

- 6-ом Азиатско- Тихоокеанском симпозиуме по пожарной науке и технологии (Гонгконг, Китай, 2007);

- на 5-ом, 7-ом, 9-ом Международных семинарах по структуре пламени (Новосибирск, 2005; 2011; 2017);

- 2-ом, 4-ом, 7-ом Международных симпозиумах по неравновесным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям (Сочи, 2005; 2009; 2016);

- 6-ом, 7-ом, 8-ом, 9-ом Международных семинарах по опасностям, предотвращению и ослаблению промышленных взрывов (Галифакс, Канада, 2006; Санкт- Петербург, 2008; Иокогама, Япония, 2010; Краков, Польша, 2012);

- 5-ом, 6-ом, 7-ом Международных семинарах по опасностям пожаров и взрывов (Эдинбург, Великобритания, 2007; Лидс, Великобритания, 2010; Провиденс, США, 2013);

- 1-ом Азиатско- Тихоокеанском симпозиуме по пожарной безопасности материалов. Наука и технологии (Сужоу, Китай, 2015).

Работы других исследователей по проблеме, решаемой в диссертации, указаны в списке литературы [1-325]. По результатам выполненных по теме диссертационной работы исследований опубликована 81 печатная работа, из них 53 в изданиях из перечня ВАК для публикации результатов докторских диссертаций. Перечень указанных работ представлен в списке литературы [326 – 409].

Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Содержание работы изложено на 423 страницах машинописного текста, включает в себя 143 рисунка, 19 таблиц. Список литературы включает 412 наименований.

# ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

# 1.1 Влияние флегматизаторов различной химической природы на характеристики пожаровзрывоопасности смесей горючих газов и паров с различными окислительными средами

Вопросу влияния флегматизаторов различной химической природы на характеристики пожаровзрывоопасности смесей горючих газов и паров с различными окислительными средами посвящено значительное количество исследований. При этом основными характеристиками, которым уделяется наибольшее внимание при рассмотрении указанного вопроса, являются верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени, нормальная скорость горения, минимальная энергия зажигания, предельное начальное давление, при котором возможно распространение пламени. При распространении пламени В замкнутом объеме также рассматриваются максимальное давление взрыва и максимальная скорость нарастания давления взрыва. В случае присутствия в смеси флегматизирующего агента принимаются во внимание такие характеристики горения, как минимальная флегматизирующая концентрация (МФК) и минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК). В работах автора рассмотрены публикации в научной литературе [1-22], которые были посвящены определению характеристик пожаровзрывоопасности предварительно перемешанных смесей вида горючее – окислительная среда – флегматизатор. В результате анализа выявлено следующее.

Одним из эффективных способов снижения взрывоопасности является флегматизация химически инертными ИЛИ обладающими ингибирующим действием добавками. В настоящее время для целей газового пожаротушения все более широкое применение находят полностью или частично фторированные требованиям углеводороды, отвечающие Монреальской конвенции ПО ограничению применения веществ, опасных с точки зрения разрушения озонового слоя Земли. Эти вещества могут быть использованы и в качестве флегматизаторов предварительно перемешанных парогазовых смесей. В то же время исследования, выполненные в этом направлении, относятся к горению в окислительных средах, окислителем является кислород. В литературе которых практически В отсутствуют данные по кривым флегматизации водорода и метана химически агентами (в том числе фторированными углеводородами) в активными окислительных средах на основе закиси азота. Так же представляет интерес экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов на характеристики горения смесей метана и водорода с закисью азота вблизи концентрационных пределов распространения пламени.

### 1.2 Влияние флегматизаторов различной химической природы на диффузионные пламена

Диффузионное пламя образуется при горении предварительно неперемешанных горючего и окислителя. К характерным примерам такого режима горения стоит отнести пламена, образующиеся при аварийном истечении горючих газов и паров из технологического оборудования в атмосферу и их последующем воспламенении, горении жидких топлив в виде проливов, отдельных капель, аэрозолей, горении твердых топлив и т.п. Остановимся на

обращая особенное внимание диффузионном горении газовых сред, на особенностях прекращения горения посредством вариации параметров истечения состава газовых сред. При исследовании влияния газодинамических И характеристик на условия гашения диффузионного пламени выделяют в основном следующие параметры: предельную скорость истечения (срыва), при которой диффузионный факел не способен к устойчивому горению; минимальный диаметр сопла, при уменьшении которого диффузионное пламя гаснет; предельная скорость ветра, есть скорость внешнего то потока газа, ориентированного, как правило, перпендикулярно потоку горючего, при которой диффузионный факел гаснет.

При исследовании влияния состава горючего газа и состава окислителя на условия гашения диффузионного пламени выделяют, как правило, следующие характеристики: минимальную огнетушащую концентрацию, под которой понимается содержание флегматизирующего агента в окислительной среде, при которой горение прекращается; минимальную концентрацию флегматизатора в смеси с горючим, при которой пламя гаснет. В том случае, если рассматривается горящий факел, то учитываются следующие параметры: длина факела; плотность потока излучения от факела.

В работе [23] изучалось влияние содержания кислорода, а также флегматизирующего агента в горючем газе смеси на эффективность тушения диффузионного пламени гексана  $C_6H_{14}$  и метанола CH<sub>3</sub>OH. Предложена теоретическая модель, позволяющая рассчитывать предельную концентрацию кислорода в зависимости от концентрации инертного агента и вида горючего газа. Была проведена апробация этой модели для случая таких разбавителей, как He, CO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Br. Рассматривались окислительные среды в виде смесей O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>. Получено, что в случае таких разбавителей, как He и CO<sub>2</sub>, зависимость концентрации кислорода от концентрации добавки на пределе гашения практически линейна, в случае CF<sub>3</sub>Br нелинейна при малых концентрациях O<sub>2</sub>, в то время как при больших содержаниях кислорода также близка к линейной. По мнению авторов [23], эффективность CF<sub>3</sub>Br падает с увеличением концентрации кислорода.

В работе [24] проведено экспериментальное исследование минимальных огнетушащих концентраций трифторбромметана CF<sub>3</sub>Br и бромметана CH<sub>3</sub>Br по отношению к диффузионному пламени следующих горючих: водорода, метана, этана, пропана, н – бутана, изобутана. Получена полуэмпирическая формула для зависимости концентрации кислорода на пределе горения от концентрации CF<sub>3</sub>Br. Также найдены зависимости предельных концентраций CF<sub>3</sub>Br и CH<sub>3</sub>Br в горючем газе по отношению к диффузионному пламени пропана от концентрации кислорода в окислительной среде. Путем экстраполяции указанных зависимостей к случаю окислительной среды, состоящей только из кислорода O<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>Br, найдены лимитирующие составы окислительных сред для диффузионных пламен H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Был сделан вывод, что в средах со значительным содержанием O<sub>2</sub>, прекращение горения достигается при больших концентрациях CF<sub>3</sub>Br, составляющих, например, для водорода, 75,5 % (об.).

В работе [25] экспериментально исследованы концентрационные пределы диффузионного горения смесей водорода с гелием при выпуске в атмосферу. Получено, что при содержании H<sub>2</sub> в смеси менее 20 % (об.) смесь неспособна к диффузионному горению.

В работе [26] экспериментально определены лимитирующие концентрации  $O_2$  в смеси  $O_2 + N_2$  при диффузионном горении органических веществ. В качестве горючих были использованы предельные углеводороды, одно- и двухатомные спирты, этилен, ацетилен, циклогексан, ацетон, окись углерода СО. В предположении, что на пределе диффузионного горения горючее и окислитель во фронте пламени находятся в стехиометрическом соотношении, были вычислены концентрации кислорода на нижнем концентрационном пределе диффузионного горения. Получено, что вычисленные таким образом предельные концентрации кислорода хорошо коррелируют с результатами эксперимента.

В работе [27] экспериментально и теоретически рассмотрен вопрос горения струи газа, которая может образоваться при авариях и пожарах на объектах

газоперерабатывающих заводов. Авторы отмечают, что такое горение особенно опасно в случае истечения жидкой фазы. В работе решались следующие задачи: 1) определение геометрии факела; 2) определение плотности потока излучения от факела на различных расстояниях от него; 3) оценка воздействия горящих струй сжиженного углеводородного газа (СУГ) на работу арматуры; 4) воздействие излучения факела на образцы материалов (деревянные и металлические щиты, парусина) на различных расстояниях. Экспериментальный газопровод представлял собой трубу длиной L = 46 м и диаметром D = 100 мм, расположенную на поверхности земли. Найдены полуэмпирические выражения для длины и ширины факела в случае истечения газа из круглых и щелевидных отверстий. Получено уравнение для интенсивности теплового излучения на различных расстояниях от факела.

В работе [28] проведено численное и экспериментальное исследование структуры диффузионного пламени смеси водорода с азотом в потоке воздухе. Разработана модель ламинарного диффузионного водородного пламени, законах сохранения и учитывающая многокомпонентную основанная на диффузию и кинетику элементарных химических реакций. Проведено сравнение с экспериментом, выполненным на круглом сопле с внутренним диаметром 4,2 мм. Горючим служила смесь водорода с азотом ( $H_2 - 30$  % (об.),  $N_2 - 70$  % (об.)). В с помощью отбора проб и хроматографического анализа экспериментах определяли концентрации H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. С помощью рассеяния излучения аргонового лазера определяли температуру газа. Основные измерения проведены в сечении, расположенном на расстоянии 30 мм от среза горелки. Получены распределения концентраций указанных выше компонентов в зависимости от расстояния от оси симметрии горелки *R*. Показано, что результаты расчетов удовлетворительно совпадают с экспериментом. Отмечена важная роль избирательной диффузии H<sub>2</sub> и Н, в результате чего в зоне реакции водорода сгорает больше, чем его относительно содержится в топливе.

В работе [29] изучены предельные режимы стабильного горения турбулентных диффузионных оторванных факелов атмосфере с переменным

содержанием  $O_2$  при широком варьировании размеров и профилей горелок. Предложена модель для определения скорости истечения газа при срыве пламени. Эксперименты по проверке предложенной модели проводили на горелках с диаметром *d* в диапазоне от 4 до 140 мм и отношением длины к диаметру *l/d* более 50. В качестве горючего использовались смеси метана и водорода с азотом. Скорость срыва факела определяли посредством монотонного увеличения скорости истечения горючей смеси. Получены зависимости скорости срыва факела от концентрации горючего в смеси с азотом при горении в неподвижном воздухе. Также получена зависимость скорости срыва от концентрации кислорода в окружающем пространстве, которая является практически линейной.

В работе [30] исследованы характеристики устойчивости диффузионных пламен в коаксиальных струях: условия отрыва, срыва, длина отрыва, амплитуды и частоты колебаний пламени в области точек стабилизации. Получена аналитическая полуэмпирическая зависимость для определения условий отрыва диффузионного факела. Получены формулы для длины отрыва факела в случае стабилизации и срыва пламени. Проведены эксперименты по определению параметров диффузионного горения водорода в соплах диаметром от 1 до 5 мм. Найдено, что сформулированный критерий для длины срыва пламени выполняется.

В работе [31] изучено плоское ламинарное диффузионное пламя горючих жидкостей (н –гептан, н – декан, н – гексадекан, изооктан, керосин). Пламя получали путем направления потока окислителя сверху вниз к поверхности горящей жидкости. Окислительной средой служили смеси кислорода с азотом, трифторбромметаном углекислым газом, гелием CF<sub>3</sub>Br. Измерены И профили реагирующих концентрационные молекул, a также профили температуры. Определена скорость газового потока как функция состава окислительной среды на пределе гашения. Из такого рода зависимостей для был эффективности различных окислительных сред сделан вывод, ЧТО флегматизаторов соотносятся следующим образом:  $CF_3Br > CO_2 > He > N_2$ . Найдено, что измеренная температура пламени на пределе гашения на 200 ° С

ниже адиабатической и уменьшается практически линейно с увеличением скорости газового потока. Введение в пламя CF<sub>3</sub>Br существенным образом меняет его цвет, при этом концентрация трифторбромметна в хемилюминисцентной зоне падает практически до нуля.

В работе [32] экспериментально исследовано влияние относительной площади кромок топливных сопел (пилонов) на изменение длины пламени в спутном потоке окислителя для одиночного сопла или многосоплового фронтового устройства. В аэродинамическом сопле диаметром d = 160 мм варьировали скорость потока воздуха до 300 м/с. На срезе сопла устанавливали один или несколько пилонов, через которые к топливным соплам подавали газообразное топливо – водород или метан. Получено, что приведенная длина факела (отношение длины факела к диаметру сопла) монотонно падает при увеличении объемного расхода воздуха.

В работе [33] проведены исследования по определению пределов стабилизации газового диффузионного факела в неподвижном воздухе. На основе результатов экспериментов получена универсальная формула, описывающая пределы стабилизации. Ее пригодность продемонстрирована в широком диапазоне экспериментальных параметров. Экстраполяция формулы показывает, что для каждого газа существует критический диаметр горелки, выше которого пламя стабилизируется при любой скорости потока. Опыты проведены для таких газов, как метан, пропан, этилен, ацетилен, бутан, водород. Диаметр горелки d в экспериментах варьировался в пределах от 0,2 до 12 мм. Разработана эмпирическая формула, в безразмерном виде описывающая расходы срыва. Формула затем проверена на смесях CH4/BO3дух, CH4/CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/BO3дух, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>.

В работе [34] стабилизации проведены исследования пределов диффузионного факела при поперечном ветре. Диаметр горелок варьировался от 2 до 20 мм. В качестве горючего служили газы: пропан, метан, этилен и бутан. Ось горелки была ориентирована перпендикулярно направлению ветра, создаваемого потоком воздуха в тоннеле высотой 2,65 и шириной 2 м. Получено, что стабилизации, между существует предела которыми имеет два место

стабилизированное приподнятое над горелкой пламя, изогнутое ветром. Если диаметр горелки достаточно велик, а скорость ветра мала, то нижний предел стабилизации не существует. Верхний предел стабилизации с ветром оказывается выше, чем без ветра, что обусловлено, вероятно, турбулизацией пламени.

В работе [35] численно и экспериментально исследовано влияние избирательной диффузии на температуру пламени водорода. Рассмотрены два вида пламени: а) обычное, формируемое около струи горючего в воздухе (горючим служила смесь  $H_2 + N_2$  с содержанием  $H_2 = 30$  % (об.)); б) обратное пламя, формируемое около струи воздуха в горючем. Проведены опыты для апробации численной модели горения. Обычное пламя создавали при истечении горючего через внутреннее сопло с внутренним диаметром 4,2 мм и толщиной стенок 0,9 мм. Диаметр внешнего сопла составлял 50 мм, и поток воздуха из него имел свободную границу с атмосферой. Обратное пламя получали, меняя местами горючее и воздух. Температуру пламени измеряли с помощью рэлеевского В рассеяния лазерного излучения. результате экспериментов выявлено следующее: 1) на оси у вершины обычного пламени температура составляет около 1350 К; 2) на оси у вершины обратного пламени температура составляет около 2400 К, что существенно выше адиабатической температуры горения  $T_{aa}$  = 1660 К; 3) наблюдается хорошее согласие численных и экспериментальных данных; 4) учет теплопроводности в модели пламени не дает существенного эффекта в распределение температур. По мнению авторов, наблюдаемые эффекты обусловлены избирательной диффузией Н<sub>2</sub> и Н.

В работе [36] проведено экспериментальное исследование длины диффузионного факела водорода в потоке воздухе в случае сверхзвукового и дозвукового истечения горючего газа. По результатам экспериментов получены полуэмпирические формулы для нахождения безразмерных длины факела при сверхзвуковом истечении H<sub>2</sub>, длины факела при дозвуковом истечении H<sub>2</sub> при наличии внешнего потока воздуха.

В работе [37] изучено влияние металлоорганических ингибиторов на диффузионное пламя метана, стабилизированное на круглой горелке. В ряде

работ ранее было показано, что эти агенты более эффективны по сравнению с  $CF_3Br$  в отношении снижения нормальной скорости горения  $S_u$  газовоздушных смесей. То же относится и к диффузионным пламенам на встречных струях. В данной работе изучено пламя при одинаковых направлениях струй метана и смеси воздух – ингибитор. Оказалось, что при такой конфигурации эффективность  $CF_3Br$  существенно ниже по сравнению с металлоорганическими ингибиторами.

На основе анализа литературы, выполненного в [37], сделаны следующие выводы. Среди металлоорганических ингибиторов наиболее эффективны Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - TMT, CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> - MMT, Fe(CO)<sub>5</sub> - пентакарбонил железа, Fe(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ферроцен. При малых концентрациях (менее 100 ppm) Fe(CO)<sub>5</sub> в 8 раз эффективнее снижает  $S_u$  газовоздушных смесей, чем CF<sub>3</sub>Br, при более высоких эффективность концентрациях его резко падает конденсации из-за железоорганических соединений. Для ММТ эта критическая концентрация составляет 300 ppm. ТМТ в 3 раза эффективнее CF<sub>3</sub>Br при концентрациях менее 3000 ррт. Один из возможных путей предотвращения потери эффективности при повышении содержания ингибитора \_\_\_\_ комбинация металлорганических ингибиторов с инертными газами (например, CO<sub>2</sub>). При этом инертный CO<sub>2</sub> снижает температуру пламени, а металлорганика снижает концентрацию активных центров. При этом эффективность добавок к СО2 оценивают по возрастанию предельной для горения концентрации кислорода.

Для дальнейших исследований в [37] выполнены эксперименты по методу горелки, расположенной в стеклянном цилиндре диаметром d = 9,5 см и высотой h = 53,3 см. Горелка также сделана из стекла и имеет диаметр d = 28 мм. Для обеспечения равномерности потока воздуха на дне внешнего цилиндра располагали слой из стеклянных шариков диаметром d = 3 мм. Расходы газов измеряли ротаметрами с относительной точностью 2 %. Расход воздуха был постоянным и составлял 41,6 л/мин. СО<sub>2</sub> добавляли в воздух с шагом 1 % до гашения пламени. Металлоорганические ингибиторы добавляли в СО<sub>2</sub> через сатуратор с емкостью для жидкостей (Fe(CO)<sub>5</sub> и TMT), температура которой контролировалась. Концентрацию ингибитора определяли по данным о давлении

насыщенных паров при заданной температуре. В случае ТМТ горелку и подводящие газовые магистрали нагревали до температуры более 35 °C для предотвращения конденсации паров.

Изучали влияние следующих агентов: Fe(CO)<sub>5</sub>, TMT, MMT, CH<sub>3</sub>OH, Br<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Br, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

Для оценки образования твердых частиц использовали рассеяние излучения аргонового лазера.

Определяли требуемую концентрацию СО<sub>2</sub> для гашения при задании Fe(CO)<sub>5</sub> либо в воздух, либо в горючее. Был получен результат, что ингибитор слабо влияет на огнетушащую концентрацию СО<sub>2</sub> при его подаче в горючее. Этот результат является неожиданным, так как в случае предварительно перемешанных пламен 100 ppm Fe(CO)<sub>5</sub> уменьшает  $S_u$  в 2 раза. В то же время CF<sub>3</sub>Br влияет на огнетушащую концентрацию СО2 достаточно эффективно при подаче как в воздух, так и в горючее. По углам наклона кривых зависимостей концентрации ингибитора при его подаче в воздух вблизи нулевого содержания ингибитора получено, что эффективности CF<sub>3</sub>Br, TMT, Fe(CO)<sub>5</sub> и MMT соотносятся как эффективности 1:2:4:8. При этом относительные металлоорганических ингибиторов существенно ниже, чем в случае пламен предварительно перемешанных смесей и диффузионных пламен на встречных струях.

Существует две возможные причины более низкой эффективности металлоорганических ингибиторов по отношению к диффузионным пламенам по сравнению с пламенами предварительно перемешанных смесей:

1) насыщение каталитического цикла ингибирования;

2) конденсация активных частиц из газовой фазы.

Фактор 1) означает, что ингибитор уже снизил концентрации активных частиц до равновесных значений, и дальнейшее увеличение его содержания не приводит к изменению этих концентраций (пока не начнет сказываться тепловой фактор). Однако данные для составного ингибитора MMT + Fe(CO)<sub>5</sub> + Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> опровергает это объяснение. Более существенным представляется фактор 2) (конденсация частиц), поскольку чем выше температура конденсации (Sn, Fe,

Mn), тем ниже критическая концентрация потери эффективности. Это подтверждается и результатами экспериментов по рассеянию лазерного излучения конденсированными частицами в пламени.

Автор [37] считает, что наиболее вероятной причиной низкой эффективности металлоорганических соединений для диффузионных пламен по сравнению с пламенами предварительно перемешанных смесей является конденсация ингибитора до его попадания во фронт пламени.

Важный вклад в оценку условий существования газовых факелов горючих газов при наличии в них флегматизаторов внесен работами В.Л. Карпова [160–162], в которых экспериментально и теоретически изучены условия стабилизации и гашения факелов водорода и метана, в которых к потоку горючего газа добавляли инертный газ (азот).

#### 1.3 Химические механизмы процессов горения и ингибирования

Для эффективного влияния на пламя посредством химически активных агентов необходимо знать в деталях об особенностях элементарных процессов, происходящих во фронте пламени. Процесс горения (например, водорода и углеводородов в кислороде) протекает при участии многих элементарных реакций, в которые вовлекаются десятки промежуточных частиц. Среди этих частиц важно выделить те, реакции которых определяют скорость всего процесса в целом. В силу того, что процесс горения в подавляющем большинстве случаев является цепным, то такими частицами являются носители цепей, или активные центры. Так как пламена многих «чистых» смесей горючего с окислителем достаточно хорошо изучены, то в настоящее время представляет особый интерес изучение механизмов влияния химически активных примесей на пламя. Для решения этой задачи, как правило, следует определить, какие частицы и элементарные реакции являются ответственными за эффект ингибирования или промотирования горения при добавке химически активной примеси в пламя, и определить параметры этих реакций. Ниже мы рассмотрим ряд наиболее важных работ, посвященных исследованию механизмов влияния химически активных примесей на пламя.

В работе [38] на примере модельной реакции горения водорода впервые осуществлено предотвращение перехода В горения детонацию путем ингибирования И тем самым показано, что вопреки общепринятым представлениям, без цепной лавины переход в детонацию невозможен. Процесс проводился при атмосферном давлении. Окисление водорода рассматривается в качестве модельного процесса, поскольку многие его закономерности при относительно простом механизме аналогичны тем, которые наблюдаются в других цепных реакциях горения. На основе анализа особенностей кинетических факторов, определяющих ингибирование цепного горения, авторами [38] был сделан вывод, что в газофазном горении не только в области очень низких давлений, но также при атмосферном и повышенных давлениях доминирующую роль играет разветвлено- цепной механизм, то есть конкуренция размножения и гибели активных промежуточных частиц.

Представлена формула, определяющая зависимость скорости разветвленоцепного процесса от температуры. Из анализа формулы и совместного рассмотрения условий теплового воспламенения и условия наличия цепной лавины делается вывод о существовании двух кинетических режимов цепного горения, реализация которых зависит от одновременного действия двух факторов – саморазогрева и размножения активных промежуточных частиц. Основным эффектом действия химически активной примеси на пламя, по мнению авторов [38], являются реакции между активными промежуточными частицами и молекулами ингибитора. Например, в присутствии пропилена протекает реакция:

 $H + C_3H_6(+M) = C_3H_7(+M),$ 

где М – третья частица, отбирающая избыток энергии у образующегося радикала C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Эта реакция, приводящая к замене свободных атомов H на C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, является в основном обрывом цепей, поскольку алкильные радикалы практически не способны регенерировать носители цепей процесса горения H<sub>2</sub>. Основной реакцией разветвления цепей при горении водорода и углеводородов является процесс:

$$H + O_2 = OH + O.$$

Из сравнения констант скоростей реакции ингибитора с атомом водорода и реакции разветвления цепей авторы [38] делают вывод, что при наличии уже десятых долей процента C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> в водородо – воздушных смесях реакция обрыва эффективно влияет на конкуренцию разветвления и суммарного обрыва, включающего также реакцию:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M}.$$

Алифатические углеводороды также ингибируют горение H<sub>2</sub>, но менее эффективно, поскольку константы скорости их реакций, представляющих собой отрыв атома H от молекулы:

$$\mathbf{H} + \mathbf{R}\mathbf{H} = \mathbf{H}_2 + \mathbf{R},$$

меньше константы скорости реакции пропилена с атомом водорода, в которой атом Н гораздо легче присоединяется к молекуле, раскрывая ее двойную связь. В свою очередь, малоактивный радикал R реагирует с молекулярным кислородом:

$$\mathbf{R} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{R}\mathbf{O}_2.$$

Радикалы RO<sub>2</sub> в основном распадаются на олефин и малоактивный радикал HO<sub>2</sub>, что еще более затрудняет процесс разветвления цепей.

В [38] в экспериментах по ингибированию перехода горения в детонацию в качестве ингибитора использовался н – бутан. Реактором служили сменные реакционные трубы из плексигласа диаметром 2,6 см. Наличие шлифованных керн и муфт позволяло наращивать трубы до общей длины около 620 см и заменить трубы на новые после их разрушения детонацией. Рабочие горючие смеси вводились в реактор путем тщательного вытеснения воздуха этими смесями. Горение инициировалось спустя время, достаточное для полного перемешивания компонентов. Спираль Щелкина, помещенная вблизи источника искрового зажигания, обеспечивала турбулизацию и этим облегчала переход горения в детонацию. Проводилась скоростная киносъемка распространения пламени с использованием кинокамеры, апертура которой позволяла охватить всю длину реакционной трубы. Реакция горения и киносъемка проводились в затемненной комнате. Место и время возникновения детонационной волны определялись по положению зачернения на фотопленке, вызванного сильным локальным повышением давления и интенсивности свечения. В этом месте сменной реакционной трубы обычно также происходило также ее разрушение. Была исследована зависимость преддетонационного расстояния от количества ингибитора в богатых водородовоздушных смесях при атмосферном давлении. Получено, что при наличии 0,5 и 1 % (об.) бутана в смеси преддетонационное расстояние больше, чем в отсутствии добавки, и с увеличением ее содержания прогрессивно возрастает. При добавках бутана более 2 % (об.) дефлаграция в данном реакторе не переходит в детонацию. Прогрессирующий характер также имеет рост разности преддетонационных расстояний в смесях с ингибитором и без ингибитора, вызванный увеличением начального содержания водорода в реакционной смеси выше 40 % (об.). По мнению авторов [38], эффект влияния бутана на переход горения в детонацию в водородовоздушных смесях обусловлен повышением роли реакций обрыва реакционных цепей и, как следствие, снижением концентраций свободных атомов Н, О и радикала ОН в реакциях с

ингибитором, а не расходованием бутана в его независимой реакции с кислородом.

В работе [39] исследовано предотвращение перехода горения в детонацию на опытном стенде прямоточного воздушно- реактивного двигателя. Ингибитором служила смесь пропана, бутана и пропилена (АКАМ – 3). После участка смешения газов струя поступала в реактор. Воспламенение производилось электрической свечой. Горючая смесь составлялась путем добавления к контролируемому потоку воздуха потоков водорода и ингибитора. Измерялись расходы газов, давление и температура. Коэффициент избытка воздуха варьировался в интервале 0,2 – 1,0. Динамическое давление измерялось в четырех сечениях камеры сгорания. Начальное давление в реакционной камере было равно атмосферному. Режимы горения – детонация и дефлаграция, определялись по осциллограмме с записью давления от четырех датчиков и четко различались по характеру звука, сопровождающего процесс. Найдено, что в отсутствии ингибитора в диапазоне скоростей струи 7 – 37 м/с концентрационная область детонации находится между 17 и 58 % (об.), что находится хорошем согласии с литературными данными. Установлено, что при наличии бутана область детонационного горения сужается, и при добавках, превышающих 2,5 % (об.), переход горения в детонацию предотвращается при любом соотношении концентраций  $H_2$  и воздуха.

В работе [40] изучено влияние малых добавок пропилена и изопропилового спирта на скорость распространения пламени водородовоздушных смесей, на переход горения в детонацию и на интенсивность горения. Пропилен  $C_3H_6$  и изопропанол  $C_3H_7OH$  выбраны для выдвижения на первый план разветвленоцепного процесса при горении водорода, так как эти вещества имеют ряд почти одинаковых характеристик горения (например, теплота сгорания в воздухе, нормальная скорость горения, концентрационные пределы распространения пламени). В то же время авторы [40] отмечают, что пропилен и изопропанол реагируют с существенно разными скоростями с атомарным водородом, который является одним из основных носителей реакционных цепей при горении водорода, что и определяет более высокую ингибирующую способность пропилена по отношению к горению водорода. Авторы [40] отмечают, что в процессе горения H<sub>2</sub> размножение свободных валентностей осуществляется по реакциям:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O};$$

$$\mathbf{O} + \mathbf{H}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{H};$$

$$\mathbf{OH} + \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_2\mathbf{O} + \mathbf{H},$$

причем в эквимолярной и более богатых водородом смесях с воздухом скорость реакции H + O<sub>2</sub> = OH + O фактически равна скорости разветвления цепей. Гомогенный обрыв происходит в основном вследствие реакции:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M},$$

в результате которой атомарный водород заменяется радикалом HO<sub>2</sub>, несравненно менее способным развивать цепи.

В присутствии примесей пропилена атомы Н реагируют также с этим веществом, молекула которого, благодаря наличию в ней π – связи, способна почти без энергетического барьера присоединить к себе атомарный водород:

$$H + C_3 H_6(+M) = C_3 H_7 (+M).$$

За этой стадией следует быстрая реакция алкильного радикала:

$$C_3H_7 + O_2 = C_3H_7O_2.$$

Получившийся радикал C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> в основном изомеризуется с последующим распадом:

$$C_3H_7O_2 = C_3H_6 + HO_2$$

что приводит к образованию малоактивного радикала HO<sub>2</sub> и к регенерации исходного ингибитора.

В случае введения в смесь изопропанола реакция между этим веществом, в молекуле которого нет π – связи, и атомом водорода Н протекает по пути отрыва атома водорода с образованием H<sub>2</sub>:

$$H + C_3H_8O = H_2 + C_3H_7O.$$

Замена атомарного водорода малоактивным радикалом C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O означает обрыв цепей. Однако поскольку эта реакция представляет собой отрыв атома H с разрывом  $\sigma$  – связи, значительно более прочной, чем  $\pi$  – связь, то для ее протекания требуется преодоление существенно большего энергетического барьера, чем в реакции пропилена с атомом водорода по разрыву  $\pi$  – связи. Помимо различия реакций пропилена и изопропанола с атомарным водородом, различными являются также механизмы окисления органических радикалов, образующихся в первичном акте ингибирования. Это также, по мнению авторов [40], сказывается в различии их влияния на горение H<sub>2</sub>.

При изучении влияния указанных добавок на интенсивность горения опыты проводили в двух замкнутых цилиндрических реакторах разной геометрии. Объем первого реактора составлял 3142 см<sup>3</sup> (диаметр 12,6 см, высота 25,2 см), второго реактора 785 см<sup>3</sup> (диаметр и высота 10 см). Смеси зажигали электрической искрой с энергией 0,94 Дж спустя 20 минут после заполнения реактора. Давление регистрировали с помощью пьезокварцевого датчика. Хемилюминисценция пламени в диапазоне длин волн 300 – 600 нм регистрировалась с помощью фотоэлектронного умножителя. Влияние пропилена  $C_3H_6$  и  $C_3H_7OH$  на скорость распространения пламени в одородовоздушной смеси и на переход горения в детонацию исследовали в трубе длиной 7 м с внутренним диаметром 70 мм. Рабочие смеси составляли по парциальным давлениям в смесителе, затем

подавали в трубу, при этом количество продуваемой смеси составляло несколько объемов трубы. Для определения скорости распространения пламени использовались фотодиоды и датчики давления. Получено, что при наличии малых добавок (содержание добавки меньше ее нижнего концентрационного предела распространения пламени в воздухе) в водородовоздушной смеси наблюдается монотонное уменьшение максимальных значений интенсивности хемилюминисценции и давления. При этом пропилен снижает указанные параметры заметно эффективнее изопропанола. Авторы [40] отмечают, что участие добавок в горении водорода происходит лишь в той мере, в какой он реагирует с активными центрами, так как их содержание в смеси составляет менее их нижнего концентрационного предела распространения пламени в воздухе. Из опытов по определению влияния стехиометрической смеси пропилена с воздухом (1,15 % С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> в смеси) на скорость распространения пламени стехиометрической водородовоздушной смеси получено, что в присутствии пропилена скорость пламени заметно меньше. Также получено, что при введении указанной добавки ускорение пламени ослабевает. Авторы [40] отмечают, что все указанные эффекты, которые наблюдали в экспериментах, обусловлены ингибированием горения водорода углеводородами.

В работе [41] теоретически исследованы особенности формирования концентрационных пределов распространения пламени с точки зрения разветвленно- цепного механизма горения. Представлены следующие условия реализации теплового воспламенения:

$$q_{\perp} \ge q_{\_}; \tag{1.1}$$

$$dq_+/dT \ge dq_-/dT, \qquad (1.2)$$

где  $q_+$  – скорость тепловыделения;

*q*\_ – скорость теплоотвода.

Как отмечают авторы [41], в отличие от теплового воспламенения, разветвлено – цепное воспламенение вызвано лавинным увеличением числа активных промежуточных продуктов – свободных атомов, радикалов – в их быстрых реакциях с исходными реагентами в цепном процессе:

$$\mathbf{Y} + \mathbf{B} = 3\mathbf{X};$$

$$3(X+A) = 3Y + P.$$

В этой реакционной схеме Х, Y – активные промежуточные продукты, являющиеся носителями цепей (НЦ), В – исходный молекулярный реагент, Р – конечный продукт. Первая из приведенных реакций представляет собой брутто – процесс увеличения числа НЦ. Во второй же реакции происходит продолжение цепей с регенерацией разветвляющего носителя цепей.

Скорость разветвлено – цепного процесса (РЦП) равна:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + k_p n[B], \qquad (1.3)$$

где *п* и [*B*] – концентрация НЦ и исходного реагента соответственно;

ω<sub>0</sub> – скорость зарождения цепей, то есть образования носителей цепей в реакциях только исходных молекул;

*k*<sub>р</sub> – эффективная константа скорости разветвления.

Изменение концентрации НЦ описывается уравнением:

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \qquad (1.4)$$

где *f* и *g* – скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ, равные:

$$g = k_{\rm rer} + k_{\rm row}[B][M],$$
 (1.5)

где [М] – концентрация газовой смеси;

*k*<sub>гет</sub> и *k*<sub>гом</sub> – эффективные величины константы скоростей гетерогенного и тримолекулярного обрыва.

Из приведенных выше выражений условие цепного воспламенения:

$$f - g \ge 0. \tag{1.6}$$

Авторы [41] отмечают, что в отличие от реакций простых типов, которыми вплоть до настоящего времени зачастую описывают химическое превращение исходных веществ в продукты реакции при атмосферном давлении, в выражение (1.3) для скорости цепного процесса наряду с концентрацией исходного реагента [В] входит также концентрация промежуточного продукта n, которая сама очень сильно возрастает с повышением температуры. Отсюда авторы [41] делают вывод, что нет оснований пренебрегать ролью цепной лавины при атмосферном и более высоких давлениях, где рост температуры при горении очень высок. Отмечено, послойное что поскольку воспламенение, приводящее К распространению пламени в газе, имеет цепную природу, то и критические условия распространения пламени и их особенности должны определяться в первую очередь условиями цепного воспламенения и интенсивностью цепного горения.

Представлен следующий кинетический механизм горения водородовоздушной смеси при атмосферном давлении:

$$\mathbf{H}_2 + \mathbf{O}_2 = \mathbf{OH} + \mathbf{OH};$$

 $H_2 + O_2 = HO_2 + H;$ 



По мнению авторов [41], приведенная реакционная схема определяет все три предела самовоспламенения по давлению. Также отмечено, что в схеме учтен тот факт, что не все атомы О и радикалы ОН участвуют в развитии цепей, поскольку частично вступают в реакции обрыва цепей. На основе предложенной

 $OH + HO_2 = H_2O + O_2.$
схемы выведены значения для эффективных значений скоростей разветвления f и обрыва g, используя которые получено выражение для фактора разветвления  $\varphi = f - g$ . В результате анализа фактора  $\varphi$  продемонстрировано существование верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени.

Изложены кинетические факторы, определяющие концентрационные пределы распространения пламени в смесях предельных углеводородов с воздухом. Авторы [41] отмечают, что в реакции окисления метана разветвление происходит значительно труднее, чем в процессе окисления водорода. Это определяется тем, что радикалы CH<sub>3</sub>, образующиеся в реакции:

$$\mathbf{H} + \mathbf{C}\mathbf{H}_4 = \mathbf{H}_2 + \mathbf{C}\mathbf{H}_3,$$

менее способны привести к разветвлению цепей, чем атомы Н. Действительно, энергия активации реакции:

$$CH_3 + O_2 = CH_3O + O,$$

превышает 83 кДж/моль, что существенно больше 70 кДж/моль – энергии активации аналогичной реакции, реализующейся при горении водорода:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O}.$$

Кроме того, авторы [41] отмечают тот факт, что несмотря на то, что в реакции  $CH_3 + O_2 = CH_3O + O$  происходит увеличение свободных валентностей, разветвление фактически реализуется гораздо реже, поскольку радикалы  $CH_3O$  менее активны в продолжении цепи по сравнению с радикалами OH, образующимися в реакции  $H + O_2 = OH + O$ . Кроме того, при горении метана протекают следующие реакции:

$$O + CH_4 = OH + CH_3;$$

$$OH + CH_4 = H_2O + CH_3,$$

в которых в отличие от реакций  $O + H_2 = OH + H$  и  $OH + H_2 = H_2O + H$ , протекающих при горении водорода, образуются малоактивные радикалы  $CH_3$ . Так как атомы H, O и радикал OH являются одними из основных носителей реакционных цепей при горении метана, а реакции между этими активными частицами и молекулами  $CH_4$  приводят фактически к обрыву цепей, то можно сделать вывод, что исходное горючее ингибирует процесс своего окисления. Этот эффект назван эффектом самоингибирования.

Отмечено, что более узкая по сравнению с водородом концентрационная область распространения пламени предельных углеводородов обусловлена затрудненностью разветвления цепей в процессах горения этих соединений, а также процессом самоингибирования. Аналогично авторы [41] объясняют узость концентрационной области распространения смесей пламени других алифатических углеводородов с воздухом по сравнению с концентрационной областью метановоздушной смесей. Причиной того, что концентрационные пределы распространения пламени этих соединений более узкие по сравнению с пределами метано – воздушных смесей, по мнению авторов [41] является меньшая способность алкильных радикалов, содержащих больше одного атома С, вступать в реакцию увеличения числа свободных валентностей:

$$\mathbf{R} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{R}\mathbf{O} + \mathbf{O}_2$$

где R – алкильный радикал.

Кроме того, константы скорости реакций данных углеводородов с активными промежуточными частицами О, Н и ОН, приводящих к обрыву цепей, больше, чем константы скорости реакций метана с этими частицами. В то же время реакция обрыва цепей:

$$\mathbf{H} + \mathbf{R}\mathbf{H} = \mathbf{H}_2 + \mathbf{R},$$

протекает с более высокой скоростью.

Рассмотрено влияние ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени. Показано, что при введении химически активной примеси в горючую смесь концентрационная область распространения пламени должна сужаться, причем верхний предел уменьшается больше, чем растет нижний. Проанализирован характер зависимости концентрационных пределов от содержания ингибитора в смеси. Показано, что теоретически предсказанный ход кривой концентрационных пределов В зависимости ОТ концентрации флегматизатора в смеси полностью подтверждается результатами экспериментов.

В работе [42] на базе эксперимента и теоретически подтверждено существование двух кинетических режимов горения водородовоздушных и метановоздушных смесей. Эксперименты по определению концентрационных пределов распространения пламени и зависимости максимального давления взрыва от концентрации горючего в смеси были проведены на двух установках, отличающихся формой реактора и энергией зажигания. В первом случае в качестве реактора использовался цилиндр высотой 25 см и диаметром 8,5 см, во втором реакционным сосудом служила сфера диаметром 20 см. Исследуемые газовые смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов. В первом случае энергия зажигания составляла 0,1 Дж, во втором 2 Дж. Опыты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Получено, ЧТО экспериментально измеренные концентрационные пределы распространения пламени водородовоздушных и метановоздушных смесей удовлетворительно согласуются с литературными данными. Найдено, что для водородовоздушных и метановоздушных пламен при некоторой концентрации горючего в смеси в случае бедных смесей, а также в случае богатых смесей наблюдается скачкообразный рост максимального давления взрыва. Авторы [42] на основе экспериментальных результатов подтверждают вывод о существовании

двух кинетических режимов горения, которые имеют четкие границы по концентрации горючего газа. Наблюдаемый эффект был интерпретирован авторами [42] следующим образом. Как известно, для реализации теплового воспламенения должны быть выполнены условия (1.1), (1.2). В свою очередь, для цепного воспламенения достаточно выполнения условия (1.6). Температурная зависимость величины f значительно сильнее температурной зависимости величины g. Поэтому при повышении температуры разность f - g увеличивается, в результате возрастает темп роста концентраций промежуточных частиц, что следует из уравнения (1.4).

Таким образом, усиливается ускорение цепного процесса в целом и горение интенсифицируется. В том случае, если не выполнено условие  $dq_+/dT \ge dq_-/dT$ , то единственным фактором, определяющим прогрессирующий характер горения, будет цепная лавина. Хорошо известно, что скорость кондуктивного теплоотвода возрастает с температурой линейно, в то время как зависимость скорости тепловыделения от температуры нелинейна и определяется зависимостью от температуры скорости химического процесса, а также его теплового эффекта. Поэтому в ходе горения могут достигаться такие большие скорости реакции и температуры, при которых выполняется не только условия  $f - g \ge 0$  и  $q_+ \ge q_-$ , но и условие  $dq_+/dT \ge dq_-/dT$ . Такой режим горения был назван цепно – тепловым взрывом (ЦТВ).

Влияние состава смеси на пределы ЦТВ для водородовоздушных смесей авторы [42] объясняют следующим образом. Условие  $dq_+/dT \ge dq_-/dT$  выполняется тем проще, чем сильнее зависимость от температуры скорости цепной реакции в целом и, как следствие, скорости тепловыделения. Эта зависимость тем сильнее, чем больше разность скоростей разветвления и обрыва цепей. В процессе горения водорода наиболее эффективное разветвление цепей реализуется в стехиометрической смеси и смесях, несколько более богатых водородом. Обусловлено это, по мнению авторов [42], следующим. В этой области составов смесей за актом размножения свободных валентностей:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O};$$

следуют реакции:

$$OH + H_2 = H_2O + H;$$

$$\mathbf{O} + \mathbf{H}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{H},$$

в которых число свободных валентностей не увеличивается, но бирадикал (атом O) заменяется двумя активными частицами и тем самым реализуется разветвление. Кроме того, с образованным в реакции:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M},$$

радикалами HO<sub>2</sub> реагирует, главным образом, атомарный водород, что приводит к регенерации активных частиц:

$$H + HO_2 = 2OH.$$

Таким образом, в этих смесях, помимо легкости реализации разветвления, уменьшена также фактическая скорость обрыва цепей. Общее энерговыделение в этих смесях велико, так как концентрации реагентов близки к значениям, соответствующим стехиометрическому составу. В бедных смесях становится заметной роль реакций активных частиц с радикалом HO<sub>2</sub>:

$$OH + HO_2 = H_2O + O_2;$$

$$O + HO_2 = OH + O_2,$$

приводящих к уничтожению свободных валентностей и тем самым представляющих собой обрыв цепей. В результате уменьшается эффективная константа скорости разветвления и скорость процесса в целом, ослабевает ее зависимость и зависимость скорости тепловыделения от температуры. При содержании H<sub>2</sub> в смеси ниже некоторого значения неравенство  $dq_+/dT \ge dq_-/dT$ 

не выполняется, и цепное горение не переходит в ЦТВ. В случае богатых смесей из- за недостатка  $O_2$  уменьшается скорость реакции  $H + O_2 = OH + O$ , что приводит к резкому снижению скорости реакции, скорости тепловыделения и их зависимости от температуры. Поэтому, по мнению авторов [42], при содержании  $H_2$  выше некоторого значения ЦТВ не реализуется.

Влияние состава смеси на пределы ЦТВ для метановоздушных смесей авторы [42] объясняют следующим образом. Особенность механизма окисления метана, отличающая его от механизма окисления водорода, состоит в том, что радикалы СН<sub>3</sub>, образующиеся в реакциях:

 $OH + CH_4 = H_2O + CH_3;$ 

$$O + CH_4 = OH + CH_3$$
,

гораздо менее способны привести к разветвлению, чем атомы H, образующиеся в реакциях  $OH + H_2 = H_2O + H$  и  $O + H_2 = OH + H$ . Кроме того, атомарный водород, образующийся в ходе окисления метана по реакции:

$$OH + CO = CO_2 + H,$$

вступает не только в реакцию  $H + O_2 = OH + O$ , которая приводит к образованию активных частиц OH и O, но и реагирует с метаном по реакции:

$$\mathbf{H} + \mathbf{C}\mathbf{H}_4 = \mathbf{H}_2 + \mathbf{C}\mathbf{H}_3,$$

которая фактически приводит к обрыву цепей в силу малой активности радикалов CH<sub>3</sub>. Таким образом, при одном и том же коэффициенте избытка горючего эффективное значение константы скорости разветвления в процессе горения метана меньше, чем в реакции горения H<sub>2</sub>. Кроме того, удельная скорость обрыва при окислении метана больше. Эти факторы, по мнению авторов [42], приводят к

наблюдаемым более узким концентрационным областям распространения пламени и цепно – теплового взрыва по сравнению с соответствующими областями водорода.

Сделан вывод, что увеличение энергии инициирования расширяет концентрационные границы кинетического режима, при котором наряду с цепным процессом наблюдается лавинообразное накопление тепла в системе (цепнотепловой взрыв).

В работе [43] экспериментально исследовано влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени водорода и метана в воздухе. В качестве разбавителей использовались 1.2 тетрафтордибромэтан  $C_{2}F_{4}Br_{2}$ . трифторбромметан CF<sub>3</sub>Br. пентафторбромэтан C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Br, NAFS – III (смесь фторированных предельных углеводородов), ингибиторы ИСМАН (Inh A<sub>1</sub> – гексен, Inh B – октен), а также аэрозоль перегретой воды. Опыты проводили на установке, основой которой является сферический сосуд с внутренним диаметром 20 см из нержавеющей стали. Горючие смеси составляли непосредственно в реакционном сосуде по парциальным давлениям. Зажигание осуществляли в центре реакционного сосуда, энергия зажигания составляла около 10 Дж. Система регистрации распространения пламени состояла из датчика давления, запоминающего осциллографа и линий связи, обеспечивающих синхронизацию процесса зажигания с записью на осциллографе. Получено, что ингибиторы ИСМАН наиболее эффективно верхний снижают концентрационный предел распространения пламени водорода в воздухе. Найдено, что флегматизирующие концентрации всех исследованных ингибиторов не превышают 30 % (об.) для водорода и 20 % (об.) для метана. Выявлено, что добавки ингибиторов ИСМАН порядка 1 % (об.) приводят к существенному снижению скорости нарастания давления взрыва для богатых водородовоздушных смесей. Из результатов экспериментов по флегматизации горения водорода в воздухе аэрозолем перегретой воды сделан вывод, что флегматизирующая эффективность аэрозоля обусловлена в основном влиянием водяного пара, а не капель. Результаты работы

подтверждают существование двух кинетических режимов распространения пламени. Представлен механизм влияния ингибиторов ИСМАН на горение водородовоздушных смесей.

В исследовании [44] рассмотрены роль конкуренции и обрыва реакционных цепей в горении и взрыве водородовоздушных смесей в условиях кумуляции в большом объеме, а также возможность регулирования этих процессов в указанных условиях с помощью малых добавок. Опыты проводили в реакторе, представляющем собой стальной конус с прикрепленной к его основанию резиновой оболочкой. Показано, что действие ингибитора АКАМ – 3 вызвано обрывом реакционных цепей быстрыми реакциями между компонентами флегматизатора и атомарным водородом. Найдено, что в области концентраций добавок ингибитора 1 – 1,3 % (об.) происходит резкий спад  $\Delta P_{max}$ . Указанный эффект, по мнению авторов [44], обусловлен существованием двух кинетических режимов разветвленно- цепного горения, о которых шла речь выше.

В работе [45] рассмотрен механизм воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов (AOC) на горение газов. Для решения задачи о том, каким является основной фактор, определяющий огнетушащее действие AOC, было исследовано влияние состава Е – 1 на горение паров керосина и паров натрия. Приведены результаты расчетов, показывающие неспособность теплоотвода частицами аэрозоля прекратить горение. Из результатов экспериментов по тушению модельного очага пламени составом Е – 1 в тех случаях, когда горючим служат пары натрия, а затем пары керосина, получено, что аэрозолеобразующий состав тушит только горение керосина. В силу того, что процесс горения натрия является чисто тепловым, а горение керосина протекает по разветвлено- цепному механизму, то авторами [45] делается вывод, что действие аэрозолеобразующих составов обусловлено их способностью обрывать реакционные цепи.

В работе [46] экспериментально обнаружен гистерезис концентрационных пределов распространения пламени. Наблюдаемый эффект заключается в том, что воспламеняемость данной смеси различна в зависимости от того, в каком направлении варьируется состав горючей смеси при определении критической

концентрации горючего. Опыты по определению концентрационных пределов распространения пламени проводили на установке, основу которой представляет собой сосуд из нержавеющей стали с внутренним диаметром 20 см вместимостью 4,2 л. В качестве источника зажигания использовали электрическую искру. Энергию искры в зависимости от условий проведения опытов варьировали в диапазоне от 49 мДж до 7 Дж. Для увеличения роли гетерогенных процессов поверхность внутри реакционного сосуда была увеличена в 5 раз путем размещения пористой структуры в виде клубка стальной проволоки толщиной 0,4 мм и длиной 400 м. В качестве исследуемых смесей использовались смеси водорода с воздухом различного состава. Для обнаружения эффекта гистерезиса концентрационных пределов варьировали энергию зажигания и способы задания исходной смеси. Получено, что при подходе к пределу со стороны воспламеняемых смесей верхний концентрационный предел выше, чем при подходе со стороны составов, не способных распространять пламя. Максимальная величина гистерезиса для верхнего концентрационного предела составила 3 % (об.). Авторы [46] объясняют обнаруженный эффект следующим образом. Хорошо известно, что второй предел самовоспламенения по давлению в водородовоздушной смеси определяется скорости равенством реакции разветвления цепей:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O};$$

и обрыва:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M}.$$

При достаточно высоких давлениях и, соответственно, концентрациях водорода, становится важной роль реакций радикалов HO<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>, эффективно конкурирующей с другими реакциями этих радикалов и приводящей к регенерации носителей цепей:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H.$$

Поэтому при этих высоких давлениях к обрыву цепей приводит не каждая реакция  $H + O_2 + M = HO_2 + M$ , а лишь та их доля, в которых образующиеся радикалы  $HO_2$  не вступают в реакцию  $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ , а приводят в итоге к обрыву цепей. Авторы [46] приводят ряд работ, в которых было установлено, что часть адсорбированных на поверхности реакционного сосуда активных промежуточных частиц интенсивно реагируют с газофазными компонентами и регенерируют промежуточные частицы. Такого типа реакцией является и следующая:

$$(\mathrm{HO}_2)_{\mathrm{s}} + \mathrm{H} = \mathrm{OH} + \mathrm{OH},$$

где индекс «s» указывает, что радикал адсорбирован.

Отсюда следует, что фактическая величина скорости гетерогенного обрыва цепей по захвату радикалов HO<sub>2</sub> поверхностью оказывается уменьшенной. Соответственно, от состояния поверхности оказывается зависящей скорость обрыва цепей. Этот факт объясняет зависимость третьего предела самовоспламенения по давлению и кинетики реакции при этих давлениях от свойств поверхности.

В работе [47] была проведена расчетная оценка эффективности соединений металлов в качестве ингибиторов горения. Отмечена высока эффективность соединений металлов: наиболее эффективны Fe, Pb, Mn, Cr, далее щелочные металлы – Rb, K, Na и в некоторых случаях Co. Соединения Al неэффективны, за исключением AlCl<sub>3</sub>. Соединения В неэффективны, за исключением BBr<sub>3</sub> (и то за счет наличия Br). Соединения Mg неэффективны. Механизм действия соединения металлов предполагается гомогенным. При этом имеется эффект насыщения при повышении концентрации ингибитора, обусловленный как химическими реакциями, так и конденсацией паров металлов. В работе развита модель идеального ингибитора пламени, дающего верхний предел для эффективности

химического ингибирования. Такой ингибитор должен обладать способностью регенерироваться в пламени помимо своей высокой скорости реакции с активными центрами. Эффективность различных ингибиторов оценивали с помощью величины  $K_{\text{per}} = [\text{Inh}]_t / [\text{Inh}]_0,$ которая показывает, какое число каталитических циклов происходит с молекулой ингибитора ([Inh]<sub>t</sub> – число актов реакции ингибитора с активными центрами). Для идеального ингибитора K<sub>per</sub>=100 ([Inh]<sub>0</sub>=0,01 % (об.)). Для НВг и НІ К<sub>рег</sub> = 7 и 3 соответственно (для смесей СН<sub>4</sub>+воздух, [СF<sub>3</sub>Br] и [СF<sub>3</sub>I] = 1 % (об.)). Для Fe(CO)<sub>5</sub> K<sub>рег</sub> = 85 ([Fe(CO)<sub>5</sub>] = 0,01 % (об.)). Соединения металлов почти вплотную подошли к эффективности идеального ингибитора.

В работе [47] была также выполнена расчетная оценка минимальной концентрации (МФК) флегматизирующей для ингибиторов. различных Принимали, что пламя гаснет, если нормальная скорость горения смеси  $S_u \leq 5$ см/с. Расчеты показывают, что для смеси СН<sub>4</sub> + воздух МФК составляет: Fe(CO)<sub>5</sub> -0.15 - 0.3 % (об.), CF<sub>3</sub>Br -3.5 % (об.). При этом МФК различаются существенно слабее для различных ингибиторов, чем эффективности этих ингибиторов при их малых концентрациях, но относительная эффективность одного ингибитора относительно другого сохраняется. Для Fe(CO)<sub>5</sub> и идеального ингибитора обнаружен сильный эффект насыщения (вблизи точки флегматизации высокая практически исчезает, эффективность И помимо химического влияния проявляется и физическое влияние).

Свойства ингибирования для соединений Mn и Sn малоизучены. SnCl<sub>4</sub> (0,2 % (об.)) снижает нормальную скорость горения  $S_u$  н-гексана на 30 % (Br<sub>2</sub> требуется для этого 0,7 % (об.)). Ацетилацетонат марганца более эффективен, чем эти же соединения Fe и Cr. Предварительно перемешанные пламенна CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> при низких давлениях гасятся при концентрациях 1,7 и 1,1 % Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и SnCl<sub>4</sub> соответственно (Fe(CO)<sub>5</sub> – 0,25 % (об.), Br<sub>2</sub> – 2,3 % (об.)). Добавки 2 % (об.) SnCl<sub>4</sub> увеличивают температуру зажигания углеводородовоздушных смесей накаленной проволокой на 250 К. Однако такие ингибиторы горения, как CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Fe(CO)<sub>5</sub>, не влияют на температуру зажигания.

Соединения фосфора (порошки) также хорошие ингибиторы по отношению к горению металлов из-за образования полимерных пленок на их поверхности.

В работе [48] рассмотрено влияние фосфорорганических соединений (ФОС) на пламена углеводородов при различном коэффициенте избытка горючего ( $\phi$ ). Показано, что ФОС вызывают каталитическую рекомбинацию активных центров в углеводородных пламенах. В работе изучено влияние диметилфосфоната (ДММР) на скорость пламени при различных  $\phi$ , а также влияние  $\phi$  на циклы ингибирования. Нормальную скорость пламени  $S_u$  определяли на круглой горелке методом измерения полной площади пламени. Измеряли  $S_u$  для пламени  $C_3H_8/воздух/ДММР$  в диапазоне  $\phi = 0,8 - 1,3$ . Содержание ДММР составляло 0,3 и 0,6 ppm. Рассмотрены различные циклы взаимодействия фосфорсодержащих компонентов с активными центрами в пламени. В пламени при наличии ФОС образуются различные фосфорсодержащие компоненты (НОРО, НОРО<sub>2</sub>, НРО, НРО<sub>2</sub>), но в результате промежуточных реакций с активными центрами все эти компоненты дают в продуктах РО<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, при этом РО<sub>2</sub> – основной агент в процессах ингибирования.

Выявлено, что ДММР более эффективно снижает концентрации H и OH в богатом, нежели в бедном пламени. То же относится и к влиянию ДММР на *S*<sub>u</sub>, но эти результаты получены только численно и не подтверждаются экспериментом, в котором влияние ДММР на богатые и бедные пламена приблизительно одинаково.

Показано, что концентрация H очень чувствительна к константам скоростей реакциям PO<sub>2</sub> + H + M = HOPO + M и HOPO<sub>2</sub> + H = PO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Отмечено, что реакции ингибирования фосфорсодержащими продуктами существенны лишь при T > 1600 K, при T < 1300 K скорость генерации фосфорсодержащих радикалов отрицательна.

Необходимо также отметить ряд важных и интересных работ О.П. Коробейничева с сотр. (см., например, [133, 247] и цитированные в этих работах публикаци), в которых подробно изучена ингибирующая способность фосфорорганических соединений.

В работе [49] предложен механизм влияния трифторметана CF<sub>3</sub>H на предварительно перемешанное пламя смеси CO - Ar - O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>. Опыты по апробации предложенного механизма проводили на горелке Бунзена высотой h =1 см с диаметром сопла d = 5 мм. Нормальную скорость горения  $S_u$  определяли шлирен – методом по полной площади поверхности пламени. Также регистрировали температуру пламени. При сравнении результатов расчета с результатами эксперимента выяснено, что при очень малых концентрациях расчет дает  $S_u$  на 10 % больше, чем эксперимент, при других концентрациях трифторметана согласие разумное, учитывая малоизученные механизмы ингибирования. Основными продуктами реакции являются CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HF, CF<sub>2</sub>O, F (в порядке убывания концентраций). При этом в области максимальных концентраций атомов Н, ОН, О ингибитор полностью израсходован, а вместо него образовались CF<sub>2</sub>O и HF. Максимальные концентрации основных носителей реакционных цепей в области горения соотносятся следующим образом: [O]<sub>max</sub> >  $[H]_{max} > [OH]_{max}$ . Отмечено, что три четверти CF<sub>3</sub>H расходуется в реакциях с O и H.

Представляется необходимым коснуться противоречий основных закономерностей горения газов представлениям, не учитывающим цепной характер протекающих в указанном процессе реакций [50].

Представления, не учитывающие цепную природу реакций горения, взрыва и детонации газов, не способны объяснить факт протекания этих процессов. Действительно, энергии активации реакций валентно- насыщенных соединений, например,  $H_2$  и  $CH_4$  непосредственно с  $O_2$  превышают 225 кДж/моль. Предэкспоненциальный же множитель константы скорости, естественно, не может превышать частоту бинарных столкновений. Поэтому, даже если не обращать внимание на то, что вопреки модели одностадийной реакции конечные продукты не могут образовываться в одном акте из исходных молекул, то, например, при 900 К и атмосферном давлении для реагирования по молекулярному пути лишь 2 % стехиометрической смеси горючего с воздухом потребуется более 350 секунд. Это в сотни раз больше, чем рассчитываемое по известной формуле Эйнштейна – Смолуховского или с помощью ЭВМ характеристическое время теплоотвода из рассматриваемой смеси в реакторах обычного эксперимента. Учитывая количество выделившегося тепла от 2 % выгоревшей смеси, ее теплоемкость, а также соотношение характеристических времен реакции и теплоотвода, убеждаемся, что саморазогрев составляет меньше 0,2 К.

Между тем смеси H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> при этой начальной температуре легко самовоспламеняются. Таким образом, традиционная модель реакции только между молекулярными реагентами не способна обеспечить сколько- нибудь заметный саморазогрев и тем более горение. Очевидно, что межмолекулярные реакции не могут быть также лимитирующей стадией горения. Сказанное относится и к попыткам описать одностадийной реакцией горение твердых В работах веществ В воздухе. этих не учитывается, что величина предэкспоненциального множителя ограничена максимально возможной частотой Вывод о неспособности столкновения газовых с поверхностью. частиц газофазных нецепных реакций обеспечить горение подтвержден прямыми экспериментами в широкой области температур и давлений [50].

Явным противоречием модели нецепной реакции экспериментам является предотвращение и подавление горения, взрыва и детонации, а также промотирование этих процессов малыми примесями ряда веществ. Очевидно, что если бы горение при атмосферном давлении осуществлялось только реакциями исходных молекул между собой, то влияние любых примесей сводилось бы лишь к слабому разбавлению смеси, но не к наблюдаемому предотвращению процесса.

Концепция о тепловом, нецепном характере горения не совместима с наличием двух различающихся между собой режимов развившегося горения в замкнутых реакторах, один из которых проявляет все характерные особенности взрыва, и с наличием критических условий перехода между этими режимами.

Модель теплового горения противоречит фактам независимости концентрационных пределов распространения пламени от конкуренции

теплопотерь и тепловыделения. В ряде случаев изменение этих пределов даже противоположно изменению скоростей теплоотвода и тепловыделения.

Из противоречий наблюдаемых закономерностей процессов газофазного горения представляниям, не учитывающим цепной характер этих реакций, следует, что выяснение роли цепной лавины в этих процессах при атмосферном давлении является одной из важнейших проблем теории химической кинетики и теории горения. Выяснение степени участия реакционных цепей в горении и взрыве в этих условиях относится также к научно- технической проблеме химического управления режимами горения и разработки эффективных химических методов и средств обеспечения взрывобезопасности.

# 1.4 Влияние фрикционных искр на возможность воспламенения горючих парогазовых смесей

Известно, что фрикционные частицы, образующиеся в результате относительного перемещения двух контактирующих поверхностей, в зависимости от их дисперсности, начальной температуры, наличия окислителя и других факторов могут разогреваться до температуры видимого свечения. Частицы вещества, образующиеся в результате трения или соударения и раскаленные до температуры видимого свечения, принято называть фрикционными искрами. Фрикционные искры, которые образуются при трении или соударении рабочих частей технологических машин и механизмов, а также при выполнении обслуживающим персоналом технологических и ремонтных работ, являются одним из распространенных источников зажигания взрывоопасных сред.

Анализ работ [51-74], выполненный в работах автора, показал, что как в нашей стране, так и за рубежом отсутствует общепризнанный метод оценки

искробезопасности конструкционных материалов. Это свидетельствует об актуальности работ в этом направлении.

#### 1.5 Выбор направлений исследований

пожаровзрывобезопасности Для обеспечения технологических сред производственных процессов предприятий нефтегазовой отрасли представляет интерес определить условия флегматизации горючих газовых смесей. При этом могут иметь случаи окислительных сред с содержанием кислорода, отличным от воздуха. В то же время исследования, выполненные в этом направлении, немногочисленны. Горение таких горючих газов, как водород и метан, является процессом, знание закономерностей которого необходимо для прогнозирования характеристик пожаровзрывоопасности тех или иных технологических аппаратов, так и для понимания особенностей горения более сложных по химическому строению органических топлив. В то же время для более детального понимания механизмов ингибирования сложных газовых смесей, содержащих метан и водород, представляет интерес изучение влияния химически активных агентов на процесс распространения пламени при наличии окислительных сред, отличных от воздуха с повышенным и пониженным содержанием кислорода. Изучение горения при пониженных концентрациях кислорода важно и интересно с другой точки зрения – с позиций поиска составов инертный газ + химически активный агент, эффективных зрения объёмного пожаротушения c точки И взрывопредупреждения. В то же время исследования, выполненные в этом направлении, достаточно немногочисленны. В литературе практически отсутствуют данные по кривым флегматизации смесей горючих газов и паров с

окислительными средами химически активными агентами при различных концентрациях кислорода в окислительной среде.

Исходя из вышесказанного, актуальной задачей, решаемой в данной работе, является изучение условий флегматизации при горении в окислительных средах с повышенным и пониженным содержанием кислорода и в закиси азота.

Для изучения влияния флегматизаторов на процесс распространения пламени необходимо знать не только концентрационные пределы распространения пламени смесей вида горючее – окислительная среда – флегматизатор, но и такие характеристики горения, как максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения. Из приведенного выше обзора видно, что исследования указанных выше характеристик для смесей, близких по составу к концентрационным пределам распространения пламени, достаточно немногочисленны. В то же время интерес к исследованию характеристик горения смесей околопредельного состава обусловлен следующими обстоятельствами. Во- первых, в соответствии с имеюшимися представлениями теоретическими И эмпирическими закономерностями адиабатическая температура горения околопредельных смесей приблизительно одинакова, что отвечает условию постоянства максимального давления взрыва для указанных смесей. Представляет интерес проверить выполнение этой эмпирической закономерности для химически активных разбавителей. Во- вторых, в соответствии с теоретическими представлениями и экспериментальными данными при некоторой критической концентрации флегматизатора или горючего в смеси (заметно отличающейся от предельной для распространения пламени) должно происходить резкое падение максимального давления взрыва. Также в литературе имеется полуэмпирическое правило о приблизительном постоянстве нормальной скорости горения околопредельных смесей. Указанные выше закономерности требуют дополнительного экспериментального подтверждения. Кроме того, в литературе не описано влияние фторированных углеводородов на горение околостехиометрических газовых смесей, в которых окислительная среда имеет отличное от воздуха

53

(повышенное или пониженное) содержание кислорода. В связи с этим представляется целесообразным провести экспериментальные исследования показателей пожарной опасности околостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород при различных содержаниях кислорода в окислительной среде.

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе изучено влияние фторированных углеводородов на такие параметры горения предварительно перемешанных смесей, как концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения, что является наиболее важным для обеспечения пожаровзрывоопасности технологических сред, представляющих собой предварительно перемешанные смеси.

Изучение предельных условий и характеристик диффузионного горения газов до сих пор привлекает внимание многих исследователей. В то же время работы по изучению предельных условий гашения газовых диффузионных факелов при одновременной подаче флегматизатора в потоки горючего и окислителя весьма немногочисленны. При этом практически отсутствуют расчетные формулы, позволяющие оценить минимальные гасящие концентрации флегматизатора при его одновременной подаче в горючее и окислитель (за исключением, пожалуй, эмпирической формулы Ле – Шателье). В связи с этим представляет интерес теоретически и экспериментально исследовать предельные концентраций огнетушащих средств по отношению к диффузионному факелу при их одновременной подаче в горючее и окислитель.

В связи с вышесказанным в настоящей работе изучены предельные условия диффузионного горения при подаче огнетушащего газа одновременно в горючее и окислитель.

Недостаточно изученными остаются и механизмы зажигания газовых смесей искрами удара и трения. При этом в литературе не описан универсальный стандартизированный метод испытаний конструкционных материалов на искробезопасность.

54

Исходя из вышесказанного, для определения условий зажигания газовых смесей искрами удара и трения была создан и апробирован соответствующий метод.

Одним из часто применяемых на практике способов предотвращения распространения горючих газов и паров при авариях с разгерметизацией технологического оборудования на взрывоопасных производственных объектах устройство паровых завес. Применение является водяных ИЛИ завес регламентируется требованиями отечественных и международных нормативных документов. В литературе достаточно подробно описано влияние паровых и водяных завес на предотвращение распространения горючих газов и паров, в то же время не представлено работ по изучению действия газовых завес инертного газа (например, азота).

В связи с вышесказанным в настоящей работе проведено исследование эффективности предотвращения распространения газового облака с помощью газовых завес.

На основе проведенного в настоящем разделе работы анализа литературных данных в настоящей работе ставятся и решаются следующие задачи, решение которых позволяет восполнить пробелы в имеющихся представлениях о горении парогазовых смесей сложного состава с различным содержанием кислорода в окислительной среде:

1)экспериментально изучить закономерности влияния фторированных углеводородов на характеристики воспламенения и горения смесей горючих газов с окислительными средами на основе кислорода при различных его концентрациях в окислительной среде;

2)экспериментально исследовать закономерности влияния фторированных углеводородов на характеристики воспламенения и горения горючих газов в окислительных средах на основе закиси азота;

3) провести экспериментальное исследование огнетушащих концентраций газовых средств тушения по отношению к диффузионным пламенам метана и водорода при одновременной подаче огнетушащих газов в горючее и окислитель;

4) создать метод оценки искробезопасности конструкционных материалов;

5) выполнить теоретическое исследование особенностей процессов воспламенения и горения сложных газовых составов, позволяющее лучше понять закономерности протекания этих процессов для обоснованного применения способов снижения пожаровзрывоопасности технологических сред производств нефтегазовой отрасли;

6) провести теоретическое исследование влияния газовых и водяных завес на ограничение распространения горючих газов и паров (расчетная оценка параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа на твердую поверхность; оценка влияния газовых и водяных завес на предотвращение распространения аварийных утечек горючих газов и паров).

Для изучения процесса флегматизации выбраны такие горючие вещества, как метан (типичный продукт для нефтегазовой отрасли) и водород (газ который, одной стороны, широко используется В нефтегазоперерабатывающей с промышленности, и, с другой стороны, является одним из наиболее пожаровзрывоопасных продуктов нефтегазовой отрасли). В качестве фторированных флегматизаторов выбраны соединения, широко используемые на практике для газового пожаротушения. Выбор фторированных углеводородов для проведения обусловлен следующими соображениями. исследований Согласно СП 5.13130.2009\* «Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации пожаротушения автоматические. Нормы И правила И CHF<sub>3</sub>  $C_2HF_5$ проектирования» трифторметан И пентафторэтан могут использоваться В качестве газовых огнетушащих средств. Аналогичные положения содержатся и в международных нормативных документах (например, в стандарте NFPA 2001). Перфторбутан С<sub>4</sub>F<sub>10</sub> выбран в целях изучения влияния фторированного углеводорода с числом атомов углерода в молекуле более 3 на характеристики кинетических и диффузионных пламен с тем, чтобы проследить, как флегматизирующая и огнетушащая эффективности изменяются с ростом числа атомов углерода С в молекуле ингибитора.

# ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК И МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей главе приведено описание экспериментальных установок и методик определения характеристик воспламенения и горения горючих газовых смесей (концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, характеристик диффузионного нормальная скорость горения) и горения (огнетушащие концентрации средств объемного газового пожаротушения при подаче огнетушащего газа как в поток горючего, так и в поток окислителя). Погрешности измеряемых величин оценивались в соответствии с методами [79].

### 2.1 Методика определения характеристик воспламенения и горения горючих газовых смесей

Экспериментальные исследования по определению указанных характеристик были проведены на экспериментальной установке «Вариант», схема которой приведена на рисунке 2.1. Установка позволяет определять концентрационные пределы распространения пламени по горючей газовой смеси, максимальное развиваемое при распространении пламени давление взрыва, а также максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную путем скорость распространения пламени математической обработки экспериментально полученной в процессе регистрации давления при горении исследуемой газовой смеси в замкнутом сосуде кривой «давление-время». Схема установки представлена на рисунке 2.1. Методика работы на ней достаточно подробно изложена в работах [116, 128, 156] и др. Основные положения этой методики кратко изложены ниже.

Эксперименты на установке «Вариант» проводят при начальном давлении газовой смеси до 4 МПа и начальной температуре до 473 К. Реакционный сосуд (4) имеет объем 4,2 дм<sup>3</sup>, сделан из нержавеющей стали и представляет собой сферу с внутренним диаметром 0,2 м. Установка включает в себя также систему приготовления парогазовых смесей (11), обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда, и подачу в него отдельных компонентов газовой смеси. После вакуумирования реактора задавалась исследуемая смесь по парциальным давлениям.



Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки «Вариант»: 1 – газовый кран; 2 – парогенератор; 3 – датчик давления; 4 – реакционный сосуд; 5 – термостат; 6 – система зажигания; 7 – пульт управления; 8 – АЦП; 9 – термопара; 10 – вакуумный насос; 11 – система приготовления парогазовой смеси; 12 – вакуумметр

Источник зажигания был установлен в центре сосуда. В качестве источника зажигания возможно использование пережигаемой нихромовой проволочки

диаметром 0,2 мм и длиной  $3 \pm 1$  мм. Для пережигания проволочки на нее подается напряжение питания  $42 \pm 2$  В. Данная система обеспечивает энергию зажигания 8-10 Дж. Возможно также использование искрового зажигания в центре реактора. В этом случае система представляет собой блок искрового зажигания «Искра – 2», обеспечивающий регулируемую энергию разряда от 7 мДж до 2 Дж. Развиваемое при горении в замкнутом сосуде давление регистрируется с помощью быстродействующего тензометрического датчика давления «Карат ДИ» с постоянной времени не более  $10^{-3}$  с.

#### 2.2 Методика определения характеристик диффузионного горения

Опыты по определению огнетушащих концентраций при подаче флегматизатора одновременно в горючее и окислитель проводились на экспериментальной установке «Диффузия», схема которой приведена на рисунке 2.2.

Эксперименты по определению огнетушащих концентраций флегматизатора при его одновременной подаче в горючее и окислитель проводились следующим образом. Получение горючей смеси заданного состава (горючей газ с флегматизатором при различном объемном содержании флегматизатора) осуществлялось посредством подачи водорода и флегматизатора через электропневмоклапаны (3, 4) и ротаметры (5, 6) в общую газовую магистраль. Для грубой регулировки расходов газов использовались вентили (1, 2). Для точной регулировки расходов газов использовались винты точной регулировки, установленные на ротаметрах. Длина общей газовой магистрали составляла не менее 20 калибров горелки, что обеспечивало необходимое качество перемешивания газов. Общая газовая магистраль соединялась с горелкой.



Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки «Диффузия»: 1, 2, 13, 14 – вентили; 3, 4, 15, 16 – электропневмовентили; 5, 6, 17, 18 – ротаметры; 7 – вход вытяжной вентиляционной системы; 8 – реакционный цилиндр; 9 – горелка Бунзена; 10 – электроды зажигания; 11 – компрессор; 12 – буферная емкость

Использованные в работе ротаметры имели градуировочную характеристику по рабочему газу в виде воздуха.

При использовании ротаметров для газов, отличных от воздуха по плотности, с целью более близкого приближения к действительной величине расхода измеряемого газа были проведены пересчеты градуировочных характеристик ротаметров по формуле:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}},$$
 (2.1)

где  $Q_2$  – расход измеряемого газа в рабочих условиях, м<sup>3</sup>/ч;

 $Q_1$  – расход воздуха при градуировке, м<sup>3</sup>/ч;

 $\rho_1$  – плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>;

 $\rho_2-$ плотность исследуемого газа, кг/м $^3.$ 

В силу того, что эксперименты проводились в помещении при комнатной температуре, а давление в газовых магистралях практически равно атмосферному, так как скорости истечения составляют несколько десятков см/с, то плотности газов  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  можно принять равными соответствующим плотностям при нормальных условиях. В условиях проведения экспериментов  $\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$  – отношение плотностей равно отношению молекулярных масс  $M_1$  и  $M_2$ . С использованием этой корреляции рассчитывались расходы флегматизатора и горючего газа для получения необходимого соотношения между горючим газом и флегматизатором в горючей среде, воздухом и флегматизатором в окислительной среде.

Аналогичным образом осуществлялось получение окислительной среды заданного состава (смесь флегматизатора с воздухом при заданной концентрации флегматизатора). Выход газовой магистрали С окислительной средой располагался в непосредственной близости от горелки (расстояние между осями горелки и магистрали с окислительной средой составляло 4 см). Для исключения влияния внешнего окислителя (кислорода воздуха) на результаты экспериментов горелка помещалась в реакционный стеклянный цилиндр (8) диаметром 10 см и высотой 40 см. Для получения равномерного потока окислительной среды вокруг горелки над выходом магистрали с окислительной средой располагалась засыпка из стеклянных шариков высотой 4 см, диаметр шариков 8 мм. Горючая смесь зажигалась с помощью электрической искры, возникающей в результате разряда между электродами зажигания (10). Продукты горения удалялись из помещения с помощью вытяжной вентиляционной системы (7). Внутренний диаметр горелки составлял 10 мм. Во время опытов поддерживали постоянные объемные расходы составов горючее – флегматизатор и воздух – флегматизатор, при этом

варьировали соотношения горючее/флегматизатор и воздух/флегматизатор. Гашение пламени регистрировали с помощью веб- камеры.

# ГЛАВА З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СРЕДАМИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДА

#### 3.1 Постановка задачи

Интерес к изучению флегматизации горения газовых смесей с различной мольной долей кислорода определяется тем обстоятельством, что на практике содержание кислорода в технологической среде может отличаться от его содержания в воздухе. Исследования, относящиеся к этой проблеме, проведены в основном с газами и парами органических соединений. Во всех работах отмечается ослабление тормозящего действия добавок флегматизатора при увеличении содержания  $O_2$  (например, [1, 20, 80 – 84]). Такую зависимость от содержания  $O_2$  наблюдали в том числе при изучении воздействия пористой твердотельной структуры на горение  $H_2$  и  $CH_4$  [85].

Как известно, дефлаграционное распространение пламени представляет собой послойное воспламенение горючей смеси. Поскольку процесс горения является разветвлено- цепным, то воспламенение происходит в результате превышения скорости разветвления цепей над скоростью обрыва. В водородно-кислородной смеси условием выполнения воспламенения является соотношение [86]:

$$\varphi \ge 2k_{\rm P} f_{\rm O_2} - k_{\rm o \bar{o} p} f_{\rm O_2}[\mathbf{M}] - k_{\rm In} f_{\rm In}, \qquad (3.1)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции разветвления цепей:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{H},\tag{3.1}$$

за которой следуют реакции регенерации и размножения активных частиц:

$$OH + H_2 = H_2O + H;$$
 (3.II)

$$O + H_2 = OH + H, \tag{3.III}$$

*k*<sub>обр</sub> – эффективная константа скорости реакции тримолекулярного обрыва,
учитывающая не только процесс:

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 + \mathbf{M} = \mathbf{H}\mathbf{O}_2 + \mathbf{M},\tag{3.IV}$$

но и реакции, приводящие к частичной регенерации активных центров (например,  $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ ). В выражении (3.1) и в реакционной схеме М – третья частица, отбирающая избыток энергии у радикала HO<sub>2</sub>;  $f_{O_2}$  и  $f_{In}$  – мольные доли кислорода и ингибитора соответственно. Величина  $k_{In}$ , входящая в выражение (3.1), является константой скорости обрыва реакционных цепей в результате реакции атома H с ингибитором.

Однако для распространения пламени необходимо, чтобы выделившееся в зоне горения тепло разогрело соседний свежий слой до той температуры, при которой возможно цепное воспламенение. Обратим внимание на то, что до воспламенения данного слоя газа его саморазогрев незначителен, поскольку без цепной лавины скорость процесса крайне мала. Повышение температуры обеспечивается потоком тепла из соседнего, уже горящего слоя. При достижении температуры, при которой выполняется критическое условие (3.1), происходит цепное воспламенение. Интенсивность горения определяется скоростью цепной реакции, которая зависит от концентрации реагентов и температуры принципиально иначе, чем в реакции простого типа, рассматриваемого в традиционной теории теплового горения. Как показано в работе [86], скорости разветвленного цепного процесса *W* соответствует следующее выражение:

$$\frac{W}{f_{O_2}} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t \left\{ 2k_1^0 f_{O_2} \exp(-E_1/RT) - k_{obp} f_{O_2}[\mathbf{M}] - k_{In} f_{In} \right\} [\mathbf{M}] dt.$$
(3.2)

В этом выражении индексы констант скорости соответствуют обозначениям реакций,  $k_1^0$  и  $E_1$  – предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции (3.I) и энергия активации соответственно, T – температура, R – универсальная газовая постоянная;  $t_0$  – момент времени, после которого вклад молекулярных реакций в скорость размножения активных частиц несущественен;  $n_0$  – концентрация активных частиц в момент  $t_0$ .

Из этой формулы видно, что при наличии ингибитора (т.е. третьего члена в фигурной скобке) подынтегральная функция уменьшается, что приводит к экспоненциальному падению скорости реакции горения. Соответственно ослабевает саморазогрев смеси. Не менее важно то, что уменьшение подынтегральной функции приводит также к экспоненциальному снижению температурной зависимости скорости dW/dT. В итоге резко ослабевает ускоряющее действие саморазогрева.

Из выражения (3.2) видно, что при увеличении  $f_{O_2}$  подынтегральная функция возрастает, что в свою очередь экспоненциально увеличивает скорость реакции и, следовательно, интенсивность горения. Из (3.2) следует также, что скорость реакции W экспоненциально падает с ростом величины  $k_{\text{In}}$ , характеризующей эффективность ингибитора.

Снижение скорости реакции и, соответственно, уменьшение интенсивности горения возможны не только при непосредственном снижении температуры. При повышении содержания ингибитора уменьшается величина подынтегральной

функции уравнения (3.2), и тем самым экспоненциально уменьшается скорость процесса, даже если температуру поддерживать постоянной. Таким образом, как условие воспламенения, так и условие распространения пламени определяются в первую очередь конкуренцией размножения и гибели активных промежуточных частиц. Этой конкуренцией определяется также тепловой режим горения [41].

Из уравнений (3.1) и (3.2) видно также, что от мольной доли кислорода зависит не только условие воспламенения, но также скорость реакции горения. При этом скорость реакции зависит экспоненциально от  $f_{O_2}$ . Этим качественно объясняется наблюдаемый синергизм действия ингибиторов и инертных газов на концентрационные пределы распространения пламени.

Галогензамещенные (полностью или частично) углеводороды являются ингибиторами горения водорода и органических соединений в воздухе, причем некоторые из них становятся горючими в средах с повышенным содержанием кислорода [87]. Для заметного ингибирования приходится использовать значительные концентрации таких веществ, зачастую превышающие их нижний концентрационный предел распространения пламени. Например, по данным работ [80, 83, 84] 1,2-дибромтетрафторэтан при повышенных концентрациях кислорода теряет флегматизирующие свойства значительно быстрее, чем многие другие галогенпроизводные агенты. Одной из причин этого является способность 1,2дибромтетрафторэтана гореть в смесях, богатых кислородом. В работе [88] показано, что  $C_4F_{10}$ ,  $C_2F_5H$  и  $C_3F_7H$ , в отличие от  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  и  $CF_3H$ , также горят в кислороде.

Изучение горения при пониженных концентрациях кислорода важно для поиска составов типа инертный газ – ингибитор, эффективных в объемном пожаротушении и предупреждении взрывов. В работах [89–93] изучено воздействие составов инертный газ – ингибитор газ на диффузионное пламя и на пламя предварительно перемешанных смесей.

66

Данных о зависимости условий флегматизации горения водорода и метана от концентрации кислорода в литературе практически нет. Восполнению этого пробела посвящена настоящая глава.

В настоящее время в связи с действием Монреальской конвенции по ограничению применения веществ, разрушающих озоновый слой земной атмосферы, становится все более актуальными работы по поиску газовых огнетушащих составов, альтернативным бромхладонам. В качестве одних из наиболее перспективных заменителей бромхладонов в области пожаротушения и взрывопредупреждения рассматриваются фторированные углеводороды [11, 12, 94-102]. Указанные агенты в определенных случаях обладают высокой огнетушащей эффективностью, их применение предусмотрено отечественными [102] и международными [103, 104] нормативными документами по пожарной безопасности. Тем не менее имеется ряд работ, в которых обнаружено промотирующее влияние фторированных углеводородов (HFC и FC) на горение газов [10, 14–16, 18, 105–112]. Таким образом, указанные фторированные агенты могут иметь как ингибирующее, так и промотирующее действие. В последнем случае в зависимости от состава смеси фторированные углеводороды могут играть роль как дополнительного горючего, так и дополнительного окислителя, т.е. двойственную роль. В настоящей главе ставится задача экспериментального исследования указанного эффекта для случая горения в окислительных средах с концентрацией кислорода, отличной от воздуха.

В настоящее время работы по определению характеристик горения горючих смесей газовых в значительной степени с определением связаны концентрационных пределов распространения пламени в смесях вида горючее – окислительная среда – флегматизатор [20, 81, 83, 88–90, 113–116]. Часть из выше исследований связана с изучением динамики сгорания указанных водородосодержащих смесей сложного состава с определением таких характеристик горения, как максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения [88, 89, 116]. В настоящей главе ставится задача экспериментального исследования влияния флегматизаторов

различной химической природы (в основном фторированных углеводородов) на характеристики горения смесей горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) при различных концентрациях кислорода в окислительной среде. При этом предметом изучения являются околопредельные смеси, имеющие состав, отвечающий концентрационной области вблизи нижней (метан) и верхней (метан, водород) ветви кривой флегматизации смеси горючее + (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) + флегматизатор (содержание горючего не более, чем на 1 % (об.) ниже верхнего (выше нижнего) концентрационного предела распространения пламени при соотвествующем содержании разбавителя). Выбор предмета исследования обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, в соответствии с имеющимися теоретическими представлениями И эмпирическими закономерностями адиабатическая температура горения околопредельных смесей приблизительно одинакова [117-119], что отвечает условию постоянства максимального давления взрыва для указанных смесей. Представляет интерес проверить выполнение этой эмпирической закономерности для химически активных разбавителей. Во-вторых, в соответствии с теоретическими представлениями и экспериментальными данными [41, 42, 120] при некоторой критической концентрации флегматизатора или горючего в смеси (заметно отличающейся от предельной для распространения пламени) должно происходить резкое падение максимального давления взрыва. Представляет интерес проверить, будет ли указанная закономерность выполняться для изучаемых составов горючих смесей. В случае горючего газа в виде водорода предметом исследования являются богатые смеси. Выбор для изучения богатых обусловлен обстоятельством, достаточно смесей тем что лля белных водородсодержащих смесей (содержание H<sub>2</sub> менее 8 % (об.)) вблизи нижней ветви характерен так называемый пузырьковый характер распространения пламени, при котором повышение давления незначительно [121–123], и изучение химического влияния флегматизаторов различной природы описанным в главе 2 методом затруднено.

Одним из наиболее важных показателей эффективности флегматизатора является степень его влияния на нормальную скорость горения газовых смесей.

Изучению этого влияния посвящено достаточно большое количество как экспериментальных, так и теоретических исследований [18, 47, 48, 87, 123–128]. Однако при этом рассматривали, как правило, смеси, по своему составу близкие к стехиометрическим. В то же время околопредельные смеси исследованы несравненно меньше, хотя данные по зависимости нормальной скорости горения  $S_u$ от концентрации флегматизаторов для таких смесей могли бы способствовать более глубокому пониманию природы предельных явлений при распространении пламени по газовым смесям.

В ряде теоретических работ, например, в [121, 129], содержится положение, что нормальная скорость горения газовых смесей на концентрационных пределах распространения пламени приблизительно постоянна и определяется не составом смеси (например, наличием тех или иных флегматизаторов), а условиями теплообмена фронта пламени с окружающей средой. Тем не менее достаточно подробных экспериментальных исследований данной проблемы не проводилось.

В связи с этим в настоящей главе также ставится задача экспериментального исследования влияния содержания ингибиторов различной химической природы на нормальную скорость горения смесей вида горючее – окислительная среда (смесь азота и кислорода) – ингибитор околопредельного состава.

## 3.2 Результаты определения концентрационных пределов распространения пламени

На рисунках 3.1–3.4 представлены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях водород – окислительная среда – ингибитор для различных содержаний кислорода в окислительной среде.



Рисунок 3.1 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $H_2 + (O_2 + N_2) + C_2F_5H$  при содержании кислорода в окислительной среде:  $1 (\Box) 15 \% (oб.); 2 (\circ) 20,6 \% (oб.); 3 (\Delta) 25 \% (oб.)$ 



Рисунок 3.2 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $H_2 + (O_2 + N_2) + CHF_3$  при содержании кислорода в окислительной среде:  $1 (\Box) 15 \% (oб.); 2 (\circ) 20,6 \% (oб.); 3 (\Delta) 25 \% (oб.)$ 



Рисунок 3.3 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $H_2 + (O_2 + N_2) + C_4 F_{10}$  при содержании кислорода в окислительной среде:  $1 (\Box) 15 \% (oб.); 2 (\circ) 20,6 \% (oб.); 3(\Delta) 25 \% (oб.)$ 



Рисунок 3.4 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $H_2 + (O_2 + N_2) + AKM$  при содержании кислорода в окислительной среде:  $1 (\Box) 15 \% (oб.); 2 (\circ) 20,6 \% (oб.); 3 (\Delta) 25 \% (oб.)$ 

Для C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> и CF<sub>3</sub>H приведены полные кривые флегматизации (т.е. и нижняя, и верхняя ветви), а для ингибитора АКМ только верхние ветви, поскольку этот агент ингибирует горение лишь околостехиометрических и богатых смесей, промотируя горение бедных водородовоздушных смесей. Видно, что относительно небольшие изменения концентрации кислорода азотокислородной В окислительной среде (с 20,6 % (об.) воздуха до 15 и 25 % (об.) соответственно) существенно влияют на концентрационную область распространения пламени (в основном за счёт изменения положения верхней ветви кривой флегматизации). Минимальная флегматизирующая концентрация пентафторэтана изменяется с 27 % (об.) при горении в воздухе до 18 и 42 % (об.) при горении в азотокислородной окислительной среде с содержанием О2 15 и 25 % (об.) соответственно (т.е. приблизительно в 1,5 раза при изменении [O<sub>2</sub>] на 5 % (об.)).

Следует отметить, что в случае горения в воздухе флегматизирующие концентрации C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H и CF<sub>3</sub>H оказались несколько выше, чем это было зарегистрировано в работах [88, 89]. Необходимо обратить внимание также на высокие значения концентрации водорода на нижних ветвях кривых флегматизации (от 8 до 9 % (об.)). Это вызвано использованием в качестве критерия распространения пламени по газовой смеси повышение давления в реакционном сосуде не менее, чем на 0,05 МПа. Такое повышение давление может быть реализовано лишь в случае распространения пламени в режиме со сплошным фронтом (в отличие от режима так называемого пузырькового горения, когда пламя распространяется в виде конвективно всплывающих пузырьков с низкой степенью выгорания водорода и соответственно с малым повышением давления в замкнутом реакционном сосуде). Пузырьковый режим распространения пламени В водородсодержащей газовой среде реализуется при концентрациях H<sub>2</sub> от 4 до 9 % (об.) [122, 123].

Обращает на себя внимание высокая ингибирующая эффективность агента АКМ по отношению к горению богатых и околостехиометрических водородсодержащих смесей (рисунок 3.4). Так, при концентрации водорода выше 20 % (об.) для предотвращения распространения пламени оказывается
достаточным введение в смесь ингибитора в количестве 5 (горение в воздухе) или 3,5 % (об.) в азотокислородной среде с содержанием  $O_2$  15 % (об.). Для сравнения указанные концентрации пентафторэтана составляют 23 и 9 % (об.) соответственно. Причина указанного эффекта состоит в активном участии углеводородов с двойными связями C = C в молекуле в процессах ингибирования горения водорода [40, 130]. При этом горючесть ингибитора АКМ не сказывается существенным образом на его ингибирующей эффективности при концентрации H<sub>2</sub> в смеси более 20 % (об.).

На рисунках 3.1–3.3 обращает на себя внимание практически горизонтальное положение нижних ветвей кривых флегматизации водорода пентафторэтаном, перфторбутаном и трифторэтаном. Подобное поведение нижних ветвей кривых флегматизации характерно для такого химически инертного разбавителя, как азот, в то время как для многих содержащих атомы C, Cl, и F в молекуле галоидированных галогенов наблюдается заметный рост концентрации горючего на нижней ветви при увеличении содержания флегматизатора [20, 84]. В экспериментах, проведенных в настоящей работе, как и в работах [88, 113], при флегматизации галоидированными агентами с атомами C, H, F в молекуле такого роста не происходит, что, по- видимому, обусловлено тепловыделением при химических превращениях соединений  $C_xH_YF_z$  во фронте пламени.

В работах [118, 131] найдено, что точкам флегматизации при горении органических газов и паров в воздухе и других окислительных средах азот – кислород (в том силе и при повышенных концентрациях кислорода) отвечают составы, близкие к стехиометрическим относительно сгорания до СО и СО<sub>2</sub>. Представляет интерес проверить, будет ли иметь место какая- либо закономерность для составов горючих газов смесей вида водород – окислительная среда (кислородазот) – флегматизатор в точках флегматизации указанных смесей. С этой целью были выполнены расчеты коэффициентов избытка горючего ф для точек флегматизации в предположении, что флегматизаторы не участвуют в химических превращениях во фронте пламени.

Расчеты ф проводили по формуле:

$$\varphi = \frac{C_f / [(100 - C_f - C_d) \mu_{O_2}]}{(C_f / C_{O_2})_{st}},$$
(3.5)

где  $C_f$ ,  $C_d$  – концентрации горючего и флегматизатора, % (об.);

 $\mu_{\mathrm{o}_2}$  – мольная доля кислорода в окислительной среде;

 $(C_f / C_{O_2})_{st}$  – отношение концентраций горючего и кислорода в стехиометрической смеси.

Результаты расчета величины ф представлены в таблице 3.1.

Таблица	3.1 -	– Соотношение	компонентов	горючей	смеси	вида	водород	_
окислите	льная	среда – флегмати	ізатор в точках	флегмати	зации			

	Мольная доля	Концентрации ко флегматиза			
Флегматизатор	кислорода			0	
Флегматизатор	B	горючего Сг	флегматизатора $C_{\Phi}$	Ψ	
	окислительной среде				
Пентафторотан	15,0	12,5	18,0	0,60	
Пентафторэтан	20,6	12,5	27,5	0,50	
0.21 511	25,0	12,5	19,3	0,55	
Трифторметан	15,0	12,5	14,0	0,56	
СЕ-Н	20,6	11,0	21,5	0,40	
Cr3II	25,0	15,0	25,5	0,50	
Порфторбутац	15,0	9,5	12,5	0,40	
С.Е.	20,6	8,5	16,5	0,35	
C4 <b>F</b> 10	25,0	12,0	22,0	0,36	

Видно, что для точек флегматизации водорода различными агентами (АКМ не рассматривался в силу отсутствия для него точки флегматизации) при различных мольных долях O<sub>2</sub> в окислительной среде значения ф для каждого из

агентов оказываются достаточно близки друг другу. Данная закономерность требует своего дальнейшего осмысления, однако представляется возможным ее использование в будущем для прогнозирования состава смесей на основе водородного горючего в точках флегматизиции, подобно тому, как это было сделано для случая горения органических соединений [118]. Необходимо отметить, что точкам флегматизации в случае смесей водород – окислительная среда – фторированный углеводород в предположении неучастия флегматизаторов в химических превращениях во фронте пламени соответствуют бедные смеси ( $\varphi = 0,35-0,60$ ).

Представляет интерес более подробно рассмотреть вопрос о высокой флегматизирующей эффективности ингибитора АКМ по отношению к горению богатых и околостехиометрических водородсодержащих смесей. Выше было отмечено, что это обусловлено наличием в молекуле ингибитора связи C = C. Далее, следуя [132], мы рассмотрим этот вопрос более детально на примере ингибирующего агента пропилена C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (перенос результатов рассмотрения на другие соединения с двойными связями углерод – углерод может быть проведен очевидным путем).

Как известно, основным процессом разветвления реакционных цепей при горении водорода является реакция (3.I) за которой следуют реакции регенерации и размножения активных частиц (3.II) и (3.III).

В отсутствие ингибитора в области давлений вблизи атмосферного реакция (3.IV) вместе с реакциями:

$$HO_2 + H = H_2 + O_2;$$
 (3.V)

$$HO_2 + O = OH + O_2; \tag{3.VI}$$

 $HO_2 + OH = H_2O + O_2; \qquad (3.VII)$ 

$$HO_2 + HO_2 = H_2 + 2O_2,$$
 (3.VIII)

являются основным каналом обрыва цепей (здесь М – третья частица, отбирающая избыток энергии у радикала HO<sub>2</sub>).

При наличии в смеси молекул пропилена в силу наличия в них  $\pi$  – связи возможно присоединение к ней атомарного водорода практически с нулевой энергией активации:

$$H + C_3 H_6 + M = C_3 H_7 + M.$$
(3.IX)

Реакция (3.IX), приводящая к замене атомов Н на радикал  $C_3H_7$ , в значительной степени является обрывом реакционных цепей, поскольку эти радикалы по сравнению со свободными атомами Н, О и радикалами ОН в гораздо меньшей степени способны регенерировать активные промежуточные частицы в процессе горения H<sub>2</sub>. При этом, как показано в [132], при наличии в смеси H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> десятых долей процента пропилена реакция (3.IX) в качестве процесса обрыва цепей эффективно конкурирует с реакцией разветвления (3.I).

Далее образующийся в процессе (3.IX) радикал С<sub>3</sub>H<sub>7</sub> вызывает реакцию:

$$C_3H_7 + O_2 + M = C_3H_7O_2 + M.$$
 (3.X)

Радикал С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> в основном изомеризуется с дальнейшим распадом:

$$C_3H_7O_2 = C_3H_6 + HO_2,$$
 (3.XI)

регенерируя пропилен [130].

Отметим при этом два основных признака высокоэффективного ингибитора:

а) быстрые реакции с активными центрами, реализующими цепной процесс горения;

б) регенерация ингибитора и его повторное участие в гибели активных центров.

Условие а) довольно очевидно, и без его реализации вещество вряд ли может быть ингибитором (иначе активные центры реагировали бы преимущественно с исходными компонентами смеси, а не с молекулами ингибитора). Более нетривиальным является условие б). Мы видим, что в случае пропилена (а также ингибитора AKM, представляющего собой смесь непредельных углеводородов со связями C = C) это условие выполняется. То же самое по сути относится к бромхладонам. Действительно, в процессе реакций атомов H с молекулами бромхладонов образуются молекулы HBr, которые, в свою очередь, являются ингибиторами. Молекулы HBr инициируют процессы:

$$HBr + H = H_2 + Br; \qquad (3.XII)$$

$$Br + HO_2 = HBr + O_2, \qquad (3.XIII)$$

в ходе которых происходит регенерация ингибитора HBr (помимо гибели радикалов H и HO<sub>2</sub>). Таким образом, для бромхладонов, являющихся эффективными ингибиторами горения, условие б) также выполняется. Это же можно утверждать и для иодированных фторуглеводородов (например, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I), поскольку константы скоростей реакций (3.XII) и (3.XIII) при замене Br на I существенно не изменяются [133].

Вероятно, регенерация ингибитора, вызывающая как конечный эффект каталитическую рекомбинацию активных центров, должна иметь место и для любого эффективного осуществления гибели активных центров. Это можно увидеть, например, для фосфорорганических ингибиторов. Так, в работе [133] приведены наиболее важные реакции, ответственные за ингибирование горения метано- кислородных пламен фосфорорганическими соединениями:

$$OH + PO_2 + M = HOPO_2 + M;$$

$$H + HOPO_2 = H_2O + PO_2;$$

 $H + HOPO_2 + M = HOPO + M;$   $OH + HOPO = H_2O + PO_2;$   $H + HOPO = H_2O + PO_2;$   $O + HOPO = OH + PO_2;$  $O + HOPO + M = HOPO_2;$ 

 $O + HOPO_2 = O_2 + HOPO.$ 

Несмотря на достаточную сложность приведенного механизма, можно видеть, что радикал PO<sub>2</sub> является одним из основных промежуточных продуктов, ответственных за ингибирование, и его регенерация оказывается необходимой для эффективного ингибирования.

Идея о важной роли регенерации SO<sub>2</sub> в процессе влияния этого агента на самовоспламенение и горение водородокислородных смесей содержится в работе [134], что также свидетельствует о важности процесса регенерации ингибитора в случае серосодержащих замедлителей горения. Это относится и к высокоэффективным ингибиторам горения иной химической природы [31, 37].

Ha 3.5 - 3.7рисунках приведены экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени смесей вида метан флегматизатор. Как представленных окислительная среда \_ следует из экспериментальных, исследованные в настоящей работе флегматизаторы (C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, СНF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) частично проявляют свойства горючих газов при горении бедных околопредельных смесей CH<sub>4</sub> - (O<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>) - флегматизатор. Это выражается в уменьшении предельной концентрации метана на нижних ветвях кривых флегматизации при повышении содержания флегматизатора.



Рисунок 3.5 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях метан – окислительная среда – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> для содержания кислорода в окислительной среде: 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.)



Рисунок 3.6 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях метан – окислительная среда – CHF<sub>3</sub> для содержания кислорода в окислительной среде: 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.)

Снижение концентрации CH<sub>4</sub> на нижних ветвях кривых флегматизации происходит в случае фторированных углеводородов, являющихся негорючими газами в рассматриваемых окислительных средах.

Как известно [20, 135], точкам флегматизации метана химически инертными добавками отвечают составы, близкие к стехиометрическим. Отклонение от указанной закономерности может служить мерой того, насколько химически инертным является тот или иной флегматизатор.



Рисунок 3.7 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях метан – окислительная среда – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> для содержания кислорода в окислительной среде: 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.)

В таблице 3.2 представлены оценки коэффициента избытка горючего ф для составов изученных смесей в точках флегматизации, вычисленные по формуле (3.5) аналогично случаю горения водорода.

Как следует из данных, представленных в таблице 3.2, точкам флегматизации для фторированных агентов отвечают бедные смеси, если не принимать во внимание химических превращений с участием флегматизаторов. Тем самым находит подтверждение сделанный выше вывод о том, что фторированные углеводороды могут участвовать в процессах горения в качестве дополнительного горючего.

	Мольная доля	Концентрации ком флегматиза	Концентрации компонентов в точках флегматизации, % (об.)		
Флегматизатор	кислорода $\mu_{0_2}$ в окислительной среде	горючего С <sub>г</sub>	флегматизатора C <sub>ф</sub>	φ	
Пантафторотон	0,15	5,9	7,2	0,91	
С	0,206	7,1	13,9	0,87	
C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	0,25	6,0	20,0	0,65	
Трифтористон	0,15	6,0	5,7	0,91	
Грифторметан	0,206	6,1	11,1	0,72	
CHF3	0,25	6,8	21,0	0,75	
Hondrondymou	0,15	6,0	4,2	0,89	
Перфтороутан	0,206	7,1	7,7	0,81	
C4F10	0,25	8,0	12,7	0,81	

Таблица 3.2 – Соотношение компонентов горючей смеси вида метан – окислительная среда – флегматизатор в точках флегматизации

Обращает на себя внимание также снижение величины  $\varphi$  с увеличением мольной доли кислорода  $\mu_{0_2}$  в окислительной среде. Так, при  $\mu_{0_2} = 0,15$  составы смесей в точках флегматизации близки к стехиометрическому ( $\varphi = 0,89 - 0,91$ ), что достаточно неплохо согласуется с экспериментальными данными [20] для химически инертных добавок ( $\varphi \approx 1$ ). Однако для  $\mu_{0_2} = 0,206$  и  $\mu_{0_2} = 0,25$  значения  $\varphi$  заметно ниже 1, что свидетельствует об участии фторированных углеводородов в химических реакциях в качестве горючего.

Выводы к разделу 3.2.

1) Выполнено экспериментальное исследование влияния ингибиторов различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в составах вида горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь кислорода и азота) – флегматизатор. Изучены окислительные среды как с повышенным ( $[O_2] = 25 \%$  (об.)), так и пониженным ( $[O_2] = 15 \%$  (об.)) содержанием кислорода.

2) Найдено, что с изменением содержания  $O_2$  в азотокислородной окислительной среде с 20,6 до 15 % (об.) минимальные флегматизирующие концентрации  $C_2F_5H$  и  $CF_3H$  по отношению к пламени водорода падают приблизительно в 1,5 раза, а при возрастании содержания  $O_2$  с 20,6 до 25 % (об.) минимальная флегматизирующая концентрация  $C_2F_5H$  увеличивается также в 1.5 раза. С уменьшением [ $O_2$ ] ингибирующая эффективность агента АКМ существенно возрастает.

3) Найдено, что коэффициенты избытка горючего в точках флегматизации водорода посредством  $C_2F_5H$ ,  $CF_3H$  и  $C_4F_{10}$  находится в диапазоне от 0.35 до 0.6 для концентраций кислорода в азотокислородной окислительной среде 15, 20,6 и 25 % (об.).

4) Представлен качественный анализ процессов ингибирования, из которого сделан вывод о важной роли регенерации ингибитора в его эффективном влиянии на пламена.

5) На основе данных о концентрационных пределах распространения пламени смесей вида горючее (водород, метан) – окислительная среда – фторированный углеводород сделан вывод, что использованные в опытах ингибиторы (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, CF<sub>3</sub>H и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) проявляют свойства дополнительного горючего.

## 3.3 Результаты определения максимального давления взрыва и скорости нарастания давления взрыва

На рисунках 3.8–3.10 представлены результаты определения значений максимального давления взрыва  $\Delta P_{\text{max}}$  для богатых околопредельных смесей вида водород – окислительная среда – флегматизатор, а на рисунках 3.11–3.13 – данные

по максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> для указанных смесей.



Рисунок 3.8 – Зависимость максимального давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 15 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CHF<sub>3</sub>; 2 (○) – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>



Рисунок 3.9 – Зависимость максимального давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 20,6 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CHF<sub>3</sub>; 2 (○) – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 4 (◇) – AKM



Рисунок 3.10 – Зависимость максимального давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 25 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CHF<sub>3</sub>; 2 (○) – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 4 (◇) – AKM



Рисунок 3.11 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 15 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CF<sub>3</sub>H; 2 (○) – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>



Рисунок 3.12 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 20,6 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CF<sub>3</sub>H; 2 (○) – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 4 (◇) – AKM



Рисунок 3.13 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва водородсодержащей смеси от относительной концентрации флегматизатора при содержании кислорода в окислительной среде 25 % (об.): флегматизаторы 1 (□) – CF<sub>3</sub>H; 2 (○) – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H; 3 (△) – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 4 (○) – AKM

Видно, что кривые, характеризующие зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  от относительного содержания флегматизаторов  $C_{\text{rel}}$  для водородсодержащих смесей, как правило, имеют максимумы. Под относительным содержанием флегматизатора понимается величина  $C_{rel} = C_{\phi \text{тек}}/C_{\phi}$ , где  $C_{\phi \text{тек}}$  – текущая концентрация флегматизатора, а  $C_{\phi}$  – его содержание в точке флегматизации (таблица 3.1, 3.2). Так, например, максимальное давление взрыва растет при введении в горючую смесь C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> с 0,27 МПа ( $C_{\text{rel}} = 0$ ) до 0,36 МПа ( $C_{\text{rel}} = 0$ ,8, что соответствует максимуму по концентрации флегматизатора) при содержании кислорода в окислительной среде 15 % (об.) (рисунок 3.8).

Аналогичное повышение давления взрыва для концентрации кислорода 25 % (об.) происходит с 0,27 до 0,51 МПа (рисунок 3.10). Качественно близкие результаты наблюдаются для других флегматизаторов (рисунки 3.8–3.10). При этом наименее выраженные максимумы с последующим крутым спадом  $\Delta P_{\text{max}}$  при росте  $C_{\text{rel}}$  более значения, соответствующего максимуму, реализуется в случае перфторбутана C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>.

Несколько иной характер имеет зависимость  $(dP/dt)_{\rm max}$  от  $C_{\rm rel}$  (рисунки 3.11– 3.13). Максимумы имеет место только для такого флегматизатора, как C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, для остальных же флегматизаторов максимумы либо отсуствуют (C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, AKM), либо выражены весьма слабо (CHF<sub>3</sub>).

При этом спад  $(dP/dt)_{max}$  как функции  $C_{rel}$  по достижении максимума происходит достаточно резко (в несколько раз по сравнению со случаем смеси без флегматизатора).

Согласно [117–119] теоретическим представлениям имеющимся адиабатическая температура горения околопредельных смесей приблизительно При одинакова для различных составов. ЭТОМ следовало бы ожидать приблизительное постоянство максимального давления взрыва для указанных смесей. Экспериментальные данные настоящего раздела для случая водорода не согласуются с приведенным выше эмпирическим правилом (рисунки 3.8–3.10), что свидетельствует, вероятно, о его ограниченной применимости. Как отмечено выше, большинство кривых, описывающих зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$ , имеют максимумы при тех или иных значениях относительной концентрации флегматизатора (рисунки 3.8–3.10).

В соответствии с теоретическими представлениями, развитыми в работах [113, 116], наличие этих максимумов обусловлено активным участием флегматизаторов в процессах химических превращений во фронте пламени, сопровождающихся дополнительным (по сравнению со смесями без флегматизаторов) тепловыделением.

Причем это характерно не только для АКМ, являющегося горючим веществом, но и для негорючих фторированных агентов. В работах [113, 116], где величины  $\Delta P_{\text{max}}$  и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  определялись, как правило, для смесей, далеких по составу от предельных, максимумы в зависимостях от  $C_{\text{rel}}$  в случае фторированных агентов наблюдали не только для  $\Delta P_{\text{max}}$ , но и для  $(dP/dt)_{\text{max}}$ .

В то же время максимумы в зависимостях  $(dP/dt)_{max}$  от относительной концентрации флегматизатора в настоящей работе для случая водорода, как правило, не наблюдалось (кроме случая  $C_2HF_5$  – рисунки 3.11–3.13). Это свидетельствует о том, что околопредельные водородсодержащие смеси ингибируются существенно легче, чем смеси, далекие от предела по составу, несмотря на наличие дополнительного тепловыделения.

Действительно, зависимость  $(dP/dt)_{max}$  от  $C_{rel}$  по сути характеризует интегральную скорость тепловыделения при распространении пламени по газовой смеси в замкнутом сосуде. Скорость тепловыделения, в свою очередь, зависит, помимо скорости реакции, как от величины эффективной теплоты сгорания (с учетом дополнительного выделения тепла при химических превращениях флегматизатора во фронте пламени), которая имеет максимум как функция  $C_{rel}$  (рисунки 3.8 – 3.10), так и от нормальной скорости горения, характеризующей скорость реализации указанной выше эффективной теплоты сгорания. Отсутствие максимумов в зависимостях  $(dP/dt)_{max}$  от  $C_{rel}$  в большинстве исследованных случаев свидетельствует о том, что эффект снижения нормальной скорости горения при введении в смесь флегматизирующего агента превалирует над эффектом дополнительного тепловыделения (в отличие от смесей, далеких по составу от

предельных [113, 116]). Тем самым можно сделать вывод о более легкой ингибируемости околопредельных водородсодержащих смесей по сравнению со смесями, далекими от предельных по своему составу. Именно этим и обусловлено отсутствие в большинстве случаев максимумов в зависимостях  $(dP/dt)_{\rm max}$  от  $C_{\rm rel}$ .

Для большинства кривых, характеризующих зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$  для случая горючего в виде водорода, типично быстрое спадание максимального давления взрыва при увеличении относительной концентрации флегматизатора в смеси (например, кривые 3 на рисунках 3.8–3.10, кривая 1 на рисунке 3.11, кривые 2 на рисунках 3.12, 3.13 – наиболее характерные случаи). Указанные экспериментальные данные подтверждают существование двух кинетических режимов разветвленного цепного горения, различающихся характером зависимостей скорости тепловыделения  $q_+$  и ее производной по температуре  $dq_+/dT$  от температуры, которое было предсказано теоретически и подтверждено множеством экспериментальных данных (см. [41, 42, 120] и цитированные там работы).

Представляет интерес проанализировать, какой ИЗ изученных флегматизаторов наиболее эффективен для снижения пожаровзрывоопасности богатых околопредельных водородсодержащих смесей. Исходя из данных, представленных на рисунках 3.8 – 3.13, следует, что наибольшей эффективностью обладает перфторбутан C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> (кривые 3) и АКМ (кривые 4). Действительно, для  $C_4F_{10}$  в большинстве случаев отсутствуют максимумы в зависимостях  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{\rm max}$  от  $C_{\rm rel}$ , при этом спад указанных характеристик горения с ростом относительной концентрации флегматизатора происходит достаточно быстро. Аналогичными свойствами обладает агент АКМ. В то же время наихудшей эффективностью отношению к пламени по водорода среди изученных флегматизаторов обладает пентафторэтан C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> (кривые 2). В первую очередь это следует из наличия максимумов в зависимостях  $(dP/dt)_{\rm max}$  от  $C_{\rm rel}$ , что, вероятно, обусловлено слабым влиянием этого агента на нормальную скорость горения.

Рассмотрим влияние фторированных ингибиторов на максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$  и скорость нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  околопредельных

метановоздушных смесей, соответствующих как нижней, так и верхней ветвям кривых флегматизации (рисунки 3.14–3.19).

a)





Рисунок 3.14 – Зависимость максимального давления взрыва Δ*P<sub>max</sub>* от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.







Рисунок 3.15 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (*1*), 20,6 (*2*) и 25 (*3*) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.

.



Рисунок 3.16 – Зависимость максимального давления взрыва Δ*P<sub>max</sub>* от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – CHF<sub>3</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.





Рисунок 3.17 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – CHF<sub>3</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (*1*), 20,6 (*2*) и 25 (*3*) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.



б)



Рисунок 3.18 – Зависимость максимального давления взрыва Δ*P<sub>max</sub>* от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (*1*), 20,6 (2) и 25 (*3*) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.

-)



Рисунок 3.19 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  от относительной концентрации флегматизатора  $C_{rel}$  при горении околопредельных смесей метан – окислительная среда – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> для содержания кислорода в окислительной среде 15 (1), 20,6 (2) и 25 (3) % (об.): а) – нижняя ветвь; б) – верхняя ветвь.

На примере пентафторэтана C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> (рисунки 3.14, 3.15) видно, что величины  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$  как функции содержания флегматизатора в случае воздуха как окислительной среды имеют для нижних ветвей ярко выраженные максимумы при  $C_{rel} \approx 0.5$ , в то время как для случая  $\mu_{o_2} = 0.15$  такого максимума наблюдается. Для верхних ветвей происходит монотонное снижение величин максимального давления взрыва и скорости нарастания давления взрыва. Указанные результаты могут быть объяснены активным участием пентафторэтана в процессах горения, которое сводится как к ингибирующему, так и промотирующему действию. Для богатых смесей (верхние ветви) преобладает ингибирующее, а для бедных смесей (нижние ветви) промотирующее действие пентафторэтана, причем в последнем случае C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> участвует в процессах горения в качестве дополнительного горючего.

Как отмечено выше, при горении околопредельных смесей H<sub>2</sub> – воздух – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> максимумы в зависимостях от содержания флегматизатора наблюдаются для верхней ветви кривой флегматизации. Указанная разница для водорода и метана качественно объясняется, по- видимому, самоингибирующими свойствами метана, которые отсутствуют у водорода (см. главу 8 настоящей работы).

Зависимости  $\Delta P_{\text{max}}$  и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  для случаев флегматизации посредством CHF<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> во многом аналогичны рассмотренным выше для C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, хотя в ряде аспектов отличаются от них, в чем проявляется специфика химического строения исследуемых фторированных ингибиторов. Наиболее серьезные отличия в зависимостях  $\Delta P_{\text{max}}$  от C<sub>rel</sub> имеют место для случаев смесей CHF<sub>3</sub> – окислительная среда – CH<sub>4</sub> ( $\mu_{0_2} = 0,25$ , рисунок 3.16 кривые 3) и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> – окислительная среда – CH<sub>4</sub> ( $\mu_{0_2} = 0,15, 0,206$ , рисунок 3.18 кривые 1,2).

Так, в случае рисунка 3.16 (кривые 3) максимум в зависимости  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$  имеет место не только для нижней, но и для верхней ветви кривой флегматизации. В случае рисунка 3.18 б) (кривые 1, 2) кривые, отражающие зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$  для верхних ветвей кривых флегматизации, имеют минимумы (т.е. при малых  $C_{\text{rel}}$  преобладает ингибирование, сменяющееся затем промотированием). Необходимо заметить, что качественно аналогичный эффект зависимости характера влияния химически активной добавки на процессы горения отмечен в работе [16] для смесей CH<sub>4</sub> – воздух – CF<sub>3</sub>I. Так, в этой работе экспериментально зарегистрировано существенное снижение величины  $(dP/dt)_{max}$  при сгорании указанных смесей в замкнутом сосуде при увеличении содержания CF<sub>3</sub>I от 0 до 2 % (об.) с дальнейшим ростом максимальной скорости нарастания давления взрыва при возрастании [CF<sub>3</sub>I] выше 2 % (об.).

Сложный характер зависимости  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$  имеет место для изученных флегматизаторов (рисунки 3.15, 3.17, 3.19). Для большинства этих зависимостей наблюдается в основном монотонное снижение  $(dP/dt)_{\text{max}}$  с ростом  $C_{\text{rel}}$  для верхних ветвей кривых флегматизации и возрастание максимальной скорости нарастания давления взрыва с увеличением относительной концентрации добавки для нижних ветвей (например, рисунки 3.15 а), 3.17 а) (кривые 1), 3.19 а) (кривые 1,2)). В то же время имеет место случай смены ингибирования промотированием для верхней ветви при увеличении концентрации флегматизатора, как это наблюдалось выше для  $\Delta P_{\text{max}}$  (рисунок 3.17 б) (кривая 2)). Имеют место также максимумы в зависимостях (dP/dt)<sub>max</sub> от  $C_{\text{rel}}$  для верхних ветвей кривых флегматизации (рисунки 3.17 б), 3.19 б)). Указанные зависимости свидетельствуют о сложном характере влияния фторированных углеводородов на горение смесей метан – окислительная среда, зависящем как от химической природы добавки, так и от содержания кислорода в окислительной среде.

Выводы к разделу 3.3.

1) Выполнено экспериментальное исследование характеристик горения околопредельных смесей горючее (водород, метан) – окислительная среда – флегматизатор в замкнутом сосуде при различных содержаниях кислорода в окислительной среде.

2) Определены зависимости максимального давления взрыва  $\Delta P_{\text{max}}$  и максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от концентрации флегматизатора  $C_{\text{rel}}$ .

3) Найдено, что в при горении богатых водородсодержащих смесей в большинстве случаев наблюдается максимум в зависимостях  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_{\text{rel}}$ , в то

время как максимумы в зависимостях  $(dP/dt)_{max}$  от  $C_{rel}$  имеют место только для пентафторэтана  $C_2HF_5$ . Дана качественная интерпретация полученных результатов на основе представлений об активном участии изученных флегматизаторов в химическом превращении во фронте пламени (в ряде случаев с дополнительным тепловыделением).

4) Показано, что среди изученных флегматизаторов наиболее эффективными по отношению к горению богатых околопредельных водородсодержащих смесей являются C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> и AKM.

5) Показано, что рассмотренные фторированные углеводороды в случае горения бедных околопредельных смесей вида метан – окислительная среда - флегматизатор могут проявлять свойства дополнительного горючего.

## 3.4 Результаты определения нормальной скорости горения для смесей околопредельного состава

Нормальную скорость горения определяли с помощью обработки экспериментально полученных кривых «давление – время» по методике, соответствующей стандарту [136].

Расчетную зависимость изменения давления в сосуде во времени получали интегрированием дифференциального уравнения математической модели процесса:

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{3\pi^{1+\frac{1}{\gamma_u}}(1-n_u\pi^{-\frac{1}{\gamma_u}})^{2/3}G}{a(\pi^{\frac{1}{\gamma_u}}-\frac{\gamma_u-\gamma_b}{\gamma_u}n_u)}S_u,$$
(3.6)

в котором:

$$n_{u} = 1 - \frac{\pi^{\frac{1}{\gamma_{u}}} + \frac{\gamma_{b} - 1}{\gamma_{u} - 1} (1 - \pi^{\frac{1}{\gamma_{u}}}) - 1}{G}, \qquad (3.7)$$

$$G = \gamma_b \left[ 1 + \frac{\pi_e - 1}{\gamma_b} - \frac{\gamma_u (\gamma_b - 1)}{\gamma_b (\gamma_u - 1)} \right] \pi^{\frac{1}{\gamma_u} - 1} + \frac{\gamma_b - \gamma_u}{\gamma_u - 1}, \qquad (3.8)$$

где  $\pi = p/p_i$  – относительное давление;

p – текущее расчетное давление в сосуде, кПа;

 $p_i$  – начальное давление в сосуде, кПа;

*t* – время, с;

а – радиус реакционного сосуда, м;

γ<sub>*u*</sub>, γ<sub>*b*</sub> − соответственно показатели адиабат горючей смеси и продуктов горения;

 $n_u = m_u / m_i$  – относительная масса горючей смеси в сосуде;

*m*<sub>*u*</sub> – текущее значение массы горючей смеси, кг;

*m<sub>i</sub>* – начальное значение массы горючей смеси, кг;

 $\pi = p_e/p_i$  – относительное максимальное давление взрыва в сосуде;

*p<sub>e</sub>* – максимальное давление взрыва в сосуде при начальном давлении *p<sub>i</sub>*, кПа;

 $S_u$  – текущее значение скорости распространения пламени, м/с.

Радиус пламени (*r*<sub>b</sub>) вычисляли по формуле:

$$r_b = (1 - n_u \pi^{-\frac{1}{\gamma_u}})^{1/3} a.$$
(3.9)

Зависимость нормальной скорости от давления и температуры смеси принимали в виде:

$$S_{\mu} = S_{\mu i} (p / p_i)^n (T_{\mu} / T_i)^m, \qquad (3.10)$$

где S<sub>ui</sub> – начальная скорость распространения пламени (при начальном давлении и температуре), м/с;

 $T_u$  – текущее значение температуры смеси, К;

 $T_i$  – начальная температура смеси в сосуде, К;

*n* – барический показатель;

температурный показатель;

Принимается, что свежая смесь при горении в замкнутом сосуде сжимается адиабатически. В этом случае изменение нормальной скорости горения с ростом относительного давления описывается выражением:

$$S_{u} = S_{ui} \pi^{\varepsilon}, \qquad (3.11)$$

где  $\varepsilon = (m + n - \frac{m}{\gamma_u})$  – обобщенный термокинетический показатель.

В расчете принимается допущение о равенстве показателей адиабат продуктов горения и свежей смеси:  $\gamma_u = \gamma_b$ , а значение  $\pi_e$  берется из экспериментальных данных.

Из экспериментальных значений давления выбиралось не менее семи  $p_k(t_k)$ , удовлетворяющих условию:

$$1, 1p_i \le p_k(t_k) \le 0, 9p_{\pi}, \tag{3.12}$$

где  $p_{\pi}$  – давление, соответствующее точке перегиба кривой изменения давления взрыва от времени, кПа.

В результате расчета определяются параметры *S*<sub>ui</sub> и є, которые описывают зависимость нормальной скорости горения от давления и температуры. Эти параметры определяются таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение расчетной кривой давление – время от выбранных экспериментальных точек было минимальным.

В таблице 3.3 представлены определенные в соответствии с вышеизложенной методикой значения величин S<sub>ui</sub> и є для богатых околопредельных смесей вида водород – окислительная среда – флегматизатор. Анализ изменения S<sub>ui</sub> в зависимости от флегматизатора, его содержания и концентрации кислорода в окислительной среде представлен ниже.

Таблица 3.3 – Зависимость параметров S<sub>ui</sub> и є от состава смеси для смесей вида водород – окислительная среда – флегматизатор

Содержание кислорода в окислитель- ной среде, % (об.)	Концен	трация,	Макси-	Значения			
	% (	об.)	мальное	параметров			
	водо- рода	флегма- тизатора	давление взрыва (изб.), МПа	<i>S</i> иі, м/с	3	δ	
		Перфторбу	/тан C4F10				
	55	0	0,27	0,51	-0,99	1	
	40	3	0,28	0,16	-0,90	4,3	
15	25	6	0,04	0,22	-0,94	2,4	
15	20	9	0,05	0,24	-0,9	4,8	
	10	12	0,04	0,26	-0,98	16,9	
	9,5	12,5	0,05	0,19	-0,90	8,5	
	72,5	0	0,27	0,51	-0,97	0,7	
	42,5	4	0,36	0,23	-0,8	1,3	
20.6	30	8	0,15	0,18	-0,98	4,1	
20,0	22,5	12	0,18	0,23	-0,88	2,6	
	9,5	16	0,09	0,22	-1,04	5,3	
	8,5	16,25	0,03	0,26	-1,06	20,1	
	72,5	0	0,27	0,59	-1,10	0,7	
	47,5	6	0,42	0,13	-0,29	7,9	
25	32,5	12	0,07	0,35	-0,90	8,3	
	25	18	0,12	0,14	-0,80	4,6	
	15	22	0,16	0,20	-0,87	4,7	

## Продолжение таблицы 3.3

25	13	22,5	0,18	0,17	-0,60	4,6		
Ингибитор АКМ								
	55	0	0,27	0,51	-0,99	1,0		
15	28,25	3	0,14	0,10	-0,65	1,7		
15	6	4	0,29	0,14	-1,90	6,4		
	0	4,5	0,42	0,13	$\begin{array}{c} -0,60\\ \hline -0,99\\ -0,65\\ \hline -1,90\\ \hline -0,96\\ \hline -0,97\\ \hline -0,88\\ \hline -1,46\\ \hline -2,59\\ \hline -0,76\\ \hline -1,10\\ \hline -0,77\\ \hline -1,20\\ \hline -1,10\\ \hline -0,77\\ \hline -1,20\\ \hline -1,08\\ \hline -0,53\\ \hline -0,93\\ $	5,5		
	72,5	0	0,27	0,51	-0,97	0,7		
	35	3	0,49	0,47	-0,88	3,3		
20,6	15	6	0,37	0,15	-1,46	3,5		
	7,5	8	0,09	0,35	-2,59	8,2		
	0	9	0,11	0,23	-0,76	3,8		
	72,5	0	0,27	0,59	-1,10	0,7		
	45	3	0,3	0,18	-0,77	2,3		
25	37,5	6	0,28	0,09	-1,20	3,5		
23	22,5	9	0,03	0,1	-1,08	4,8		
	7,5	12	0,02	0,11	-0,53	7,2		
	0	14,5	0,02	0,09	-0,93	3,2		
Трифторметан СF <sub>3</sub> H								
	55	0	0,27	0,51	-0,99	1,0		
	45	3	0,3	0,33	-0,64	2,2		
15	30	6	0,35	0,27	-0,65	4,7		
15	22,5	9	0,31	0,17	-0,93	1,2		
	15	12	0,31	0,11	-1,68	3,3		
	12	14	0,07	0,18	-1,40	7,1		
	72,5	0	0,27	0,51	-0,97	0,7		
	55	3	0,29	0,33	-0,58	2,0		
	45	6	0,27	0,31	-0,83	1,6		
20,6	35	9	0,3	0,27	-0,72	1,2		
	30	12	0,33	0,26	-0,88	0,9		
	27,5	15	0,35	0,15	-0,91	1,2		
	17,5	18	0,41	0,14	-0,86	2,9		

## Продолжение таблицы 3.3

20.6	12	21	0,33	0,06	-0,72	4,3
20,0	10,5	21,5	0,07	0,12	-0,80	14,0
	72,5	0	0,27	0,59	-1,10	0,7
	57,5	3	0,26	0,3	-0,80	1,9
	40	9	0,32	0,28	-0,78	1,9
25	30	15	0,38	0,28	-0,82	1,0
	22,5	21	0,31	0,20	-0,94	2,8
	17,5	24	0,39	0,16	-0,95	1,6
	13	25,5	0,37	0,05	-0,94	7,5
	I	Пентафтора	отан C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H		I	
	55	0	0,27	0,51	-0,99	1,0
	45	3	0,3	0,22	-0,55	9,2
15	35	6	0,27	0,13	-0,88	6,6
15	27,5	9	0,31	0,14	-0,83	5,2
	15	12	0,37	0,11	-0,93	1,3
	14	14	0,07	0,13	-0,81	2,8
	72,5	0	0,27	0,51	-0,97	0,7
	52,5	3	0,51	1,26	-0,12	0,6
	45	6	0,53	0,97	-0,47	0,9
	40	9	0,54	0,58	-0,38	0,8
20,6	32,5	12	0,5	0,30	-0,39	3,5
	25	18	0,36	0,07	-0,95	1,7
	17,5	24	0,24	0,37	0,55	6,3
	14	27	0,2	0,38	0,41	2,7
	12	27,5	0,18	0,31	0,46	3,0
	72,5	0	0,27	0,59	-1,10	0,7
	63,75	3	0,28	0,29	-0,55	2,7
25	51,25	6	0,34	0,36	-0,57	1,2
23	38,75	12	0,43	0,26	-0,56	3,3
	35	15	0,51	0,20	-0,66	3,5
	35	18	0,25	0,07	-0,88	2,5

	27,5	24	0,2	0,12	-0,7	3,4
	15	30	0,06	0,21	-0,45	5,1
25	15	36	0,09	0,38	-0,27	5,4
	13,5	39	0,13	0,44	-0,06	5,9
	12	42	0,11	0,45	-0,3	3,3

Продолжение таблицы 3.3

В отношении параметра є можно сказать, что он находится, как правило, в относительно узком интервале от минус 1,0 до 0,7 (исключение составляют смеси без флегматизаторов). Так как нормальная скорость горения всегда растет с повышением температуры горения и, следовательно, с ростом начальной температуры смеси [121, 129], то можно утверждать, что величина барического показателя *m* нормальной скорости горения отрицательна.

В последней графе таблицы 3.3 приведено значение относительной среднеквадратической погрешности δ отклонения экспериментально измеренной зависимости «давление – время» от расчетной. Расчетная зависимость получена с помощью изложенной выше методики. Погрешность определяли по величине давления для заданных моментов времени, число которых варьировали от 7 до 10. Видно, что величины δ относительно невелики – они, как правило, не превышают 10 %, т.е. качество аппроксимации достаточно высокое.

Это свидетельствует о достоверности рассчитанных значений  $S_{ui}$  и є. Относительная погрешность определения  $S_{ui}$  при этом составляет не более 15 %. Что касается погрешности определения параметра є, то величина б оказывается относительно малочувствительной к изменению є в случаях, когда  $\Delta P_{max}$  невелико (не выше 0,1 МПа), при этом погрешность его определения может превышать 25 %.

На рисунке 3.20 приведены зависимости нормальной скорости горения  $S_{ui}$  околопредельных богатых смесей водорода от относительной концентрации флегматизаторов  $C_{rel}$  для различных ингибиторов при концентрациях кислорода [O<sub>2</sub>] в азотокислородной окислительной среде 15, 20,6 (воздух) и 25 % (об.) (на

рисунке 3.20 для каждого из изученных флегматизаторов продемонстрировано влияние [O<sub>2</sub>] на величину *S*<sub>ui</sub> при различных *C*<sub>rel</sub>).



Рисунок 3.20 – Зависимость нормальной скорости распространения пламени водородсодержащих смесей  $S_u$  от относительной концентрации флегматизатора  $C_{\rm rel}$  для  $C_4F_{10}$  (a), ингибитора AKM (б), CHF<sub>3</sub> (в),  $C_2$ HF<sub>5</sub> (г) при содержании кислорода в окислительной среде: 1-15% (об.); 2-20,6% (об.); 3-25% (об.)

Особый интерес представляют данные, представленные на рисунке 3.20 г) и характеризующие влияние содержания кислорода в окислительной среде на ингибирующую эффективность пентафторэтана C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>. Горение водорода с добавками C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> в воздухе характеризуется ярко выраженным максимумом при  $C_{rel} \approx 0.2$ , в то же время при [O<sub>2</sub>] = 15 и 25 % (об.) в указанном диапазоне  $C_{rel}$ 

происходит монотонное снижение  $S_{ui}$  с ростом относительной концентрации ингибитора. Для повышенного содержания кислорода ([O<sub>2</sub>] = 25 % (об.))  $S_{ui}$  достигает максимального значения вблизи точки флегматизации. Указанные особенности обусловлены, вероятно, активным участием C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> в процессах горения, которое, в зависимости от содержания кислорода в окислительной среде и концентрации флегматизатора, может быть как ингибирующим, так и промотирующим.

На рисунке 3.21 представлены зависимости  $S_{ui}$  от  $C_{rel}$  для различных концентраций кислорода в окислительной среде, позволяющие оценить сравнительную эффективность различных ингибиторов.

Из рисунка 3.21 видно, что при введении в водородсодержащую смесь фторированных агентов зависимости  $S_{ui}$  от  $C_{rel}$  для различных концентраций кислорода в окислительной среде, как правило, достаточно близки друг к другу. При этом с добавкой небольших количеств ингибитора (до значений  $C_{rel}$  порядка 0,2–0,3) величина  $S_{ui}$  быстро уменьшается и с дальнейшим увеличением  $C_{rel}$ изменяется сравнительно слабо. Исключение составляет C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, для которого в случае горения в воздухе имеется ярко выраженный максимум. В случае флегматизации горючих газовых смесей посредством АКМ качественный характер изменения  $S_{ui}$  с  $C_{rel}$  приблизительно тот же. Отличия от фторированных агентов состоят, во- первых, в значительно большем разбросе данных для различных концентраций кислорода и, во-вторых, в том, что «выполаживание» кривых  $S_{ui} - C_{rel}$  происходит при заметно более высоких величинах  $C_{rel} (\approx 0,4-0,6)$ .

Следует отметить, что положение о приблизительном постоянстве нормальной скорости горения, отмеченное в [121, 129], выполняется далеко не всегда (см., например, рисунок 3.21 б) кривая 2).

Данные рисунка 3.21 позволяют оценить относительную эффективность различных ингибиторов по отношению к пламенам, распространяющимся в газовых смесях вида  $H_2 - (O_2 + N_2) -$  ингибитор, при различных концентрациях кислорода в окислительной среде. Видно, что при  $[O_2] = 15 \%$  (об.) пентафторэтан  $C_2HF_5$  является агентом, в наибольшей степени снижающим нормальную скорость

горения при добавлении в горючую смесь. В то же время при содержании кислорода в окислительной среде 20,6 % (об.) (горение в воздухе) картина существенно иная: нормальная скорость горения как функция концентрации ингибитора имеет ярко выраженный максимум при  $C_{rel} \approx 0,2$ .



б)



Рисунок 3.21 – Зависимость нормальной скорости распространения пламени водородсодержащих смесей  $S_u$  от относительной концентрации флегматизатора  $C_{rel}$  при содержании кислорода в окислительной среде: a) – 15 % (об.); б) – 20,6 % (об.); в) – 25 % (об.);  $I - CHF_3$ ;  $2 - C_2HF_5$ ;  $3 - C_4F_{10}$ ; 4 - AKM

Таким образом, эффективность C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> как ингибитора горения водорода является самой низкой среди изученных флегматизаторов при горении в воздухе.

Тем самым концентрация кислорода в окислительной среде является одним из важнейших параметров, определяющих эффективность ингибитора. Ранее качественно аналогичная закономерность была отмечена в работе [83], где было найдено, что 1,2 – дибромтетрафторэтан C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, являющийся одним из сильнейших ингибиторов процессов горения в воздухе, способен образовывать горючие смеси с кислородом.

Представляет интерес сравнить полученные в настоящей работе значения нормальной скорости горения околопредельных водородсодержащих смесей с данными, представленными в публикациях [123, 127, 137–139].

В статьях [123, 127] анализируется изменение нормальной скорости горения *S*<sub>*ui*</sub> околопредельных смесей H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> в зависимости от содержания азота при атмосферном давлении. Показано, что величина Sui относительно слабо меняется с концентрацией N<sub>2</sub> и составляет 10 – 20 см/с. В работах [138, 139] измерены нормальные скорости горения околопредельных смесей метана, пропана, аммиака и водорода с воздухом. Величины этих скоростей при атмосферном давлении составили 7 – 10 см/с. В статье [137] представлены измеренные нормальные скорости горения околопредельных смесей горючее – воздух – флегматизатор при атмосферном давлении. В качестве горючих в экспериментах использовали пропан и пропилен, в качестве флегматизаторов – 1, 1, 2 – трифтортрихлорэтан C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> и 1.2 – дибромтетрафторэтан C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Найдено, что для нижнепредельных смесей S<sub>ui</sub> составляет около 10 см/с, а для верхнепредельных смесей примерно 25 см/с. Указанные значения нормальных скоростей горения богатых околопредельных смесей при наличии галоидсодержащих ингибиторов зачастую совпадают с данными настоящей работы, хотя заметно превышают величины S<sub>ui</sub> для околопредельных смесей, не содержащих галоидуглеводороды.

Особо стоит отметить высокую эффективность агента АКМ по отношению к горению обогащенных кислородом газовых смесей (рис. 3.21 в)). Видно, что значения  $S_{ui}$  для околопредельных смесей  $H_2 - (O_2 + N_2) - AKM$  при  $[O_2] = 25$  % (об.) и  $C_{rel} > 0,3$  составляют порядка 10 см/с, в то время как величины нормальной

скорости горения при добавлении СF<sub>3</sub>H и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> и  $C_{rel} > 0,3$ , как правило, превышают 20 см/с.

На рисунках 3.22–3.24 представлены зависимости нормальной скорости горения околопредельных смесей метана с окислительными средами с различным содержанием кислорода от содержания фторированных ингибиторов.



Рисунок 3.22 – Зависимость нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>* околопредельных смесей метан – окислительная среда – пентафторэтан от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* для содержания кислорода в окислительной среде: 15, 20,6, 25 % (об.)



Рисунок 3.23 – Зависимость нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>* околопредельных смесей метан – окислительная среда – трифторметан от относительной концентрации флегматизатора *C<sub>rel</sub>* для содержания кислорода в окислительной среде: 15, 20,6, 25 % (об.)


Рисунок 3.24 – Зависимость нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>* околопредельных смесей метан – окислительная среда – перфторбутан от относительной концентрации флегматизатора *C*<sub>rel</sub> для содержания кислорода в окислительной среде: 15, 20,6, 25 % (об.)

Несмотря на достаточно большой разброс данных, не наблюдается скольконибудь регулярных изменений  $S_u$  с ростом содержания флегматизатора. Среднее значение  $S_u$  близко к 0,1 м/с, что совпадает с литературными данными [123, 127, 137–139].

При этом наблюдается качественное отличие от данных для нормальной скорости горения околопредельных смесей водород – окислительная среда – флегматизатор на верхних ветвях кривых флегматизации, согласно которым *S*<sub>u</sub> характеризуется немонотонной зависимостью от содержания флегматизатора (рисунки 3.20, 3.21).

Как указано выше, данное различие обусловлено, вероятно, эффектами самоингибирования при горении метана, которые отсутствуют в случае водорода. Представляет интерес рассмотреть механизмы химических реакций с участием фторированных углеводородов с тем, чтобы хотя бы качественно понять отмеченные выше особенности характеристик горения газовых смесей в замкнутом сосуде. Изучению этих механизмов посвящены работы [49, 140–142]

В работе [140] предложен механизм превращения СНF<sub>3</sub> во фронте пламени, включающий следующие основные реакции:

 $CHF_3 + M = CF_2 + HF + M;$  $\mathbf{CF}_2 + \mathbf{O}_2 = \mathbf{CF}_2\mathbf{O} + \mathbf{O};$  $CF_2 + HO_2 = CF_2O + OH;$  $\mathbf{CF}_2 + \mathbf{HO}_2 = \mathbf{CHF}_2 + \mathbf{O}_2;$  $CHF_3 + M = CF_3 + H_2;$  $CHF_3 + O = CF_3 + OH;$  $CHF_3 + OH = CF_3 + H_2O;$  $\mathbf{CF}_3 + \mathbf{CH}_3 = \mathbf{CH}_2\mathbf{CF}_2 + \mathbf{HF};$  $CF_3 + H = CF_2 + HF;$  $CF_3 + OH = CF_2O + HF;$  $CF_2 + H = CF + HF;$  $CF + O_2 = CFO + O;$ 

 $CF + H_2O = CHFO + H.$ 

Авторы [140] отмечают, что реакция CF<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub>O + O является важным каналом генерации активных центров, чем и может быть объяснено действие CHF<sub>3</sub>. Приблизительно 50% радикалов промотирующее CF<sub>3</sub> превращаются в радикалы CF<sub>2</sub>. В работе [49] представлен аналогичный рассмотренному выше механизм ингибирования посредством CHF<sub>3</sub>. Отмечено, что приблизительно 75 % CHF<sub>3</sub> расходуется в реакциях с радикалами О и Н, при этом температурная зависимость эффективности ингибирования слабая.

В работе [141] проведено численное моделирование распространения пламени в смеси тетрафторэтилен  $C_2F_4$  – кислород  $O_2$ . Данная работа не относится напрямую к механизму воздействия фторированных углеводородов на пламена предварительно перемешанных смесей, однако выявляет реакции фторсодержащих молекул и радикалов, важные для распространения пламени. Показано, что нормальная скорость горения очень чувствительна к константам скоростей реакций  $CF_3 + O_2 = CF_3O + O$  и  $CF_3O + M = CF_2O + F + M$ .

В работе [142] проведено обобщение существующих кинетических данных, а также модификация механизма химического превращения в пламени фторированных углеводородов в целях дальнейшего совершенствования газовых средств подавления горения. Найдено, что процессы деструкции фторзамещенных углеводородов в значительной степени сходны между собой. При этом отмечены следующие особенности:

- исходный ингибитор расходуется в реакциях с Н, О и ОН, и баланс между этими реакциями зависит от соотношения между компонентами горючей смеси и в значительной мере определяет более высокую эффективность ингибирования газофазного горения богатых горючих смесей фторзамещенными углеводородами по сравнению с эффективностью ингибирования газофазного горения стехиометрических и бедных смесей;

- исходный ингибитор не регенерируется;

- продукты превращения исходного ингибитора активно взаимодействуют в основном с радикалами H, O и OH, в значительной мере определяя эффективность ингибирования. Для богатых горючих смесей фторзамещенные углеводороды –

достаточно сильные ингибиторы вследствие превалирования реакций атомарного водорода в механизме их деструкции. Для стехиометрических и бедных смесей эффективность ингибирования ниже, чем для богатых, из-за преимущественного взаимодействия фторзамещенных соединений с О и ОН;

- процессы химического превращения фторированных углеводородов во фронте пламени приводят к образованию больших количеств фтористого водорода.

Представленный общие анализ дает представления 0 механизме ингибирующего влияния фторированных углеводородов, но не позволяет ответить на вопрос, почему в одних случаях указанные агенты проявляют свойства горючего, а в других – свойства окислителя. В то же время можно сделать разумное предположение, что в отсутствии регенерации ингибитора достаточно высокая ингибирующая эффективность фторзамещенных углеводородов обусловлена реакциями самих этих агентов, а также радикалов, образующихся из них в процессе реакций во фронте пламени, с радикалами Н, ОН, О (для приведенной выше кинетической схемы для CHF<sub>3</sub> это реакции радикалов CF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub>). Чем крупнее молекула фторированного ингибитора, тем больший набор фторированных радикалов может реагировать с активными центрами, ведущими процесс горения (с указанными выше частицами Н, ОН, О), и тем выше ингибирующая Указанный эффективность агента. вывод находит свое качественное подтверждение полученными в настоящей работе экспериментальными данными (таблица 3.2): величина флегматизирующей концентрации для C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> оказывается существенно ниже, чем для CHF<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>.

В настоящей работе были оценены тепловые эффекты реакций превращения изученных фторированных углеводородов во фронте пламени. При этом учитывались данные по мольным энтальпиям образования  $\Delta H_f^0$  фторированных углеводородов из справочной литературы [143, 144] (таблица 3.4). Результаты расчетов представлены ниже. При этом рассмотрены реакции CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> как в качестве горючих (реакции (3.XIV) – (3.XVI)), так и в качестве окислителей при взаимодействии с CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> (реакции (3.XVII) – (3.XXII).

Таблица 3.4 – Мольные энтальпии образования некоторых фторированных агентов, диоксида углерода и метана

Вещество	CF <sub>4</sub>	HF	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	CHF <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	C4F10	CO <sub>2</sub>
$\Delta H_{_f}^{_0}$ , кДж/моль	-933,2	-273,3	-1123	-696,7	-74,8	-2185	-394,2

$$CHF_3 + 0.5O_2 = 0.5CF_4 + 0.5CO_2 + HF + 240 кДж;$$
 (3.XIV)

$$C_2HF_5 + O_2 = CF_4 + CO_2 + HF + 478$$
кДж; (3.XV)

$$C_4F_{10} + 1,5O_2 = 2,5CF_4 + 1,5CO_2 + 739$$
 кДж; (3.XVI)

$$H_2 + 2CHF_3 = 0,5CF_4 + 4HF + 1,5C + 166 кДж;$$
 (3.XVII)

$$H_2 + 2C_2HF_5 = 1,5CF_4 + 4HF + 2,5C + 247$$
 кДж; (3.XVIII)

$$H_2 + C_4 F_{10} = 2CF_4 + 2HF + 2C + 228 кДж;$$
 (3.XIX)

$$CH_4 + 2CHF_3 = 6HF + 3C + 172$$
кДж; (3.XX)

$$CH_4 + 2C_2HF_5 = CF_4 + 6HF + 4C + 252$$
кДж; (3.XXI)

$$CH_4 + C_4F_{10} = 2CF_4 + 2HF + 2C + 228$$
кДж. (3.XXII)

Как следует из приведенных выше данных, превращение изученных в настоящей работе фторированных углеводородов во фронте пламени в качестве горючих и окислителей сопровождается значительным тепловым эффектом, что качественно объясняет найденные в эксперименте особенности характеристик горения, отмеченные выше.

Пользуясь методикой [119], были оценены адиабатические температуры при реализации химических превращений (3.XIV) – (3.XXII) для соответствующих

стехиометрических смесей при постоянном давлении. Абсолютные мольные энтальпии исходных реагентов при комнатной температуре были взяты из [119] (водород, метан) и вычислены, исходя из мольных энтальпий образования (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>), а для продуктов реакции при различных температурах – из [119]. В случае реакций (3.XIV) – (3.XVI) рассматривались смеси с воздухом. Результаты расчета адиабатических температур  $T_{ag}$  представлены в таблице 3.5.

Приведенные значения  $T_{ad}$  достаточно высоки, что также косвенно подтверждает возможность существенного вклада фторированных агентов в тепловыделение во фронте пламени как в качестве горючего, так и в качестве окислителя.

Таблица 3.5 – Адиабатические температуры при реализации химических превращений (3.XIV) – (3.XXII)

Номер химической реакции	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII
<i>Т</i> <sub>ад</sub> , К	1670	1800	1700	1050	1000	1020	930	940	940

Выводы к разделу 3.4.

1) Проведено экспериментальное определение нормальной скорости горения Sui богатых околопредельных смесей горючее (водород, метан) – окислительная среда – флегматизатор. В качестве окислительной среды использовали смеси азота и кислорода с содержанием О<sub>2</sub> 15, 20,6 и 25 % (об.), в качестве флегматизаторов – трифторметан CF<sub>3</sub>H, пентафторэтан C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, перфторбутан C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> и ингибитор AKM, разработанный Институте структурной В макрокинетики проблем И РАН и представляющий собой материаловедения смесь непредельных углеводородов со связями С=С.

2) Найдено, что при введении в горючую водородсодержащую смесь небольших добавок указанных флегматизаторов величина *S<sub>ui</sub>* падает с 0,5 до 0,2 м/с, и при дальнейшем увеличении содержания ингибирующих агентов меняется слабо.

3) Выявлено, что пентафторэтан C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> является агентом, способным в зависимости от своего содержания и концентрации кислорода в окислительной среде проявлять как ингибирующие, так и промотирующие свойства.

4) Нормальные скорости горения богатых водородсодержащих околопредельных смесей приблизительно совпадают с данными, полученными другими исследователями (для случаев, кода  $S_{ui}$  слабо меняется с концентрацией флегматизатора). В то же время эмпирическое правило приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей справедливо далеко не всегда, что особенно наглядно для смесей без флегматизаторов и для пентафторэтана C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>.

5) Показано приблизительное постоянство нормальной скорости горения смесей СН<sub>4</sub> – окислительная среда – фторированный ингибитор вблизи концентрационных пределов распространения пламени.

6) Путем термохимических расчетов реакций превращения изученных фторированных углеводородов в качестве горючего и окислителя показано, что тепловые эффекты таких превращений могут быть значительны (150 – 700 кДж/моль), а соответствующая адиабатические температуры при реализации указанных превращений достигать 900 – 1800 К.

7) Результаты работы говорят о необходимости тщательного анализа возможных эффектов промотирования при практическом применении фторированных углеводородов в качестве средств пожаротушения и взрывопредупреждения.

## ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ В ЗАКИСИ АЗОТА

В нефтехимической промышленности широко используют процессы нитрования, в результате которых выделяются значительные количества закиси азота, способной образовывать взрывоопасные смеси с горючими газами и парами. В связи с этим настоящая глава работы посвящена изучению характеристик пожаровзрывоопасности указанных выше смесей.

## 4.1 Определение характеристик горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O в замкнутом сосуде

В настоящем разделе работы изложены результаты расчетного определения нормальной скорости горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O (для сравнения), а также экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени (КПР), максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения для околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O. В следующих разделах работы эти параметры определены с учетом наличия в смесях фторированных углеводородов.

На рисунке 4.1 представлены результаты расчетов нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>* смесей CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>O в зависимости от содержания горючего газа. Приведенные кривые характеризуются типичной колоколообразной формой. Максимальное значение *S<sub>u</sub>* для метансодержащих смесей составляет около 0,65

м/с, в то время как аналогичная величина для метановоздушных смесей по литературным данным (смотри, например, [145]) не превышает 0,4 м/с.



Рисунок 4.1 – Зависимость нормальной скорости горения смесей метан-закись азота для различных концентраций метана (сплошная линия – результаты расчета; точки – результаты экспериментальных исследований)

Максимум *S<sub>u</sub>* для смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O реализуется при концентрации CH<sub>4</sub>, равной 17 % (об.), что отвечает слегка бедным смесям. Стехиометрическая концентрация метана в смеси с закисью азота отвечает уравнению реакции

$$0,25CH_4 + N_2O = 0,25CO_2 + 0,5H_2O + N_2 + 156$$
 кДж/моль, (4.I)

и составляет 20 % (об.). В случае метановоздушных смесей максимум S<sub>u</sub> наблюдается для слегка богатых смесей.

Одной из возможных причин указанных выше различий для двух окислителей (воздух и закись азота) является реализация мономолекулярного распада N<sub>2</sub>O, наиболее существенного в бедных смесях:

$$N_2O = N_2 + 0.5O_2 + 81.5$$
кДж/моль. (4.II)

Этот процесс является экзотермическим и способным протекать во взрывном режиме [146]. Указанная выше теплота реакции оценена по данным работы [144]. Данный процесс вносит вклад в суммарное тепловыделение во фронте пламени и обусловливает сдвиг максимума зависимости нормальной скорости горения от состава метановоздушной смеси в сторону бедных смесей.

Следует отметить, что качественно аналогичный сдвиг наблюдается в случае смесей H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O. Стехиометрическая концентрация H<sub>2</sub>, вычисленная по реакции

$$H_2 + N_2O = H_2O + N_2,$$
 (4.III)

составляет 50 % (об.), в то время как максимум нормальной скорости горения реализуется при 45 % (об.) водорода (рисунок 4.2).

В экспериментах найдено, что нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) в смеси метана и закиси азота составляет 2 % (об.), а верхний концентрационный предел (ВКПР) – 48 % (об.). Величина НКПР оказалась более чем в 2 раза ниже, а ВКПР в 3 раза выше аналогичной величины в воздухе. Существенно более низкое значение НКПР для горения метана в закиси азота по сравнению со случаем горения в воздухе (5 % (об.)) [147] качественно согласуется с результатами работ [20, 22] и обусловлено, по- видимому, упомянутым выше дополнительным к окислению метана тепловыделением за счет экзотермического распада  $N_2O$  во фронте пламени в бедных смесях. Существенно более высокое значение ВКПР метана при горении в закиси азота может быть объяснено заметно более высоким содержанием кислорода в окислителе в случае N<sub>2</sub>O (33 % по относительному содержанию атомов кислорода) по сравнению с воздухом (20,6 % по относительному содержанию атомов кислорода).



Рисунок 4.2 – Зависимость нормальной скорости горения смесей водород-закись азота для различных концентраций водорода (результаты расчета)

Для подтверждения возможности вклада мономолекулярного распада закиси азота в тепловыделение во фронте пламени CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>O был проведен расчет состава продуктов сгорания и адиабатической температуры горения  $T_{ad}$  для предельных при постоянном давлении смесей, содержащих 2 и 48 % (об.) метана соответственно. Результаты расчетов представлены в таблице 4.1.

Из таблицы 4.1 видно, что даже в бедных предельных смесях с большим избытком закиси азота в термодинамически равновесных продуктах горения молекулы N<sub>2</sub>O практически отсутствуют, т.е. избыточная закись азота претерпевает экзотермический распад.

Начальная				Коні	центраци	ии проду	ктов горе	ения, % (об	5.)	
концентрация метана %(об.)	<i>Т</i> <sub>ад</sub> , К	$N_2$	$O_2$	H <sub>2</sub> O	$CO_2$	NO	CO	$NO_2$	$N_2O$	CH <sub>4</sub>
2,0	2140	65,2	29,6	2,7	1,3	1,2	9,8·10 <sup>-3</sup>	$2,0 \cdot 10^{-3}$	6,1·10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-10</sup>
48,0	2380	38,6	4,0·10 <sup>-10</sup>	25,7	1,4.10-3	5,7·10 <sup>-6</sup>	12,9	<10-10	$2,2 \cdot 10^{-10}$	22,8

Таблица 4.1 – Термодинамически равновесный состав продуктов и адиабатическая температура при сгорании предельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O

В таблицах 4.2, 4.3 представлены результаты экспериментального определения динамических характеристик сгорания газовых смесей CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub>O околопредельного состава, как бедных, так и богатых. Приведены такие параметры, как максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$ , максимальная скорость нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>*max*</sub>, зависимость избыточного давления в процессе сгорания смесей  $\Delta P$  от времени t с момента зажигания до момента соответствующего точке перегиба кривой времени, «давление-время», нормальная скорость горения S<sub>ui</sub> при начальных давлении и температуре и термокинетический показатель нормальной скорости горения є. Величина є согласно [136, 148] описывает зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> от безразмерного давления π в процессе адиабатического сжатия несгоревшей смеси перед фронтом пламени  $S_u = S_{ui} \pi^{\varepsilon}$ .

Таблица 4.2 – Результаты экспериментального определения динамических характеристик сгорания бедных околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O

Концентрация	$\Delta P_{max}$ ,	$(dP/dt)_{\rm max},$	<i>t</i> , c	$\Delta P$ , кПа	<i>Sui</i> , м/с	3
метана, % (об.)	МПа	MПа/с				
3	0,28	0,26	0	0	0,04	-0,09
			0,23	33		
			0,33	61		
			0,51	88		
			0,62	116		
			0,73	143		
			0,88	171		
			0,95	194		
			1,06	224		
			1,16	252		
4	0,39	1,8	0	0	0,09	-0,08
			0,1	50		

Продолжение таблицы 4.2

4	0,39	1,8	0,12	88		
			0,15	125		
			0,18	163		
			0,20	201		
			0,22	238		
			0,24	276		
			0,27	314		
			0,30	352		
5	0,39	2,4	0	0	0,13	-0,03
			0,05	54		
			0,07	92		
			0,09	129		
			0,10	164		
			0,12	204		
			0,14	241		
			0,16	279		
			0,17	316		
			0,20	354		

Таблица 4.3 – Результаты экспериментального определения динамических характеристик сгорания богатых околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O

Концентрация	$\Delta P_{max}$ ,	$(dP/dt)_{max},$	<i>t</i> , c	$\Delta P$ , кПа	<i>Sui</i> , м/с	3
метана, % (об.)	МПа	MПа/с				
40	0,42	3,4	0	0	0,20	0
			0,02	78		
			0,03	111		
			0,04	145		
			0,06	219		
			0,07	251		
			0,08	273		
			0,10	335		
			0,12	367		
45	0,32	2,1	0	0	0,14	0,10
			0,06	55		
			0,07	65		
			0,09	104		
			0,10	126		
			0,12	164		
			0,14	207		
			0,15	222		
			0,16	246		
			0,19	282		
46	0,26	1,1	0	0	0,13	0,08
			0,02	45		
			0,06	90		
			0,08	112		
			0,10	132		

Продолжение таблицы 4.3

46	0,26	1,1	0,12	158		
			0,15	181		
			0,19	214		
			0,22	232		
47	0,26	1,1	0	0	0,13	0,05
			0,03	59		
			0,05	85		
			0,07	109		
			0,09	131		
			0,12	167		
			0,14	187		
			0,18	221		
			0,21	243		

Для сравнения расчета с экспериментом определенные экспериментально  $S_{ui}$ 4.1. Наблюдается величины представлены рисунке также на удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных для нормальной скорости горения, при этом не проводилось какой-либо корректировки констант скоростей элементарных реакций для получения наименьших расхождений между двумя группами данных.

Выводы к разделу 4.1.

1) Экспериментально определены характеристики горения околопредельных смесей метана и закиси азота в замкнутом сосуде, такие, как концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения.

2) Путем численного моделирования процесса распространения плоского пламени в смесях CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O с детальным учетом химической кинетики и процессов переноса рассчитаны величины нормальной скорости горения указанных составов для различных концентраций горючего в смеси.

Результаты расчетов нормальной скорости горения для околопредельных смесей СН<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O согласуются с экспериментальными данными.

4.2 Определение характеристик горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>

На рисунке 4.3 представлены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях метан - закись азота – трифторметан. Видно, что флегматизатор слабо влияет на нижний предел, верхний же предел существенно снижается с увеличением [CHF<sub>3</sub>].



Рисунок 4.3 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях: (1) CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> и (2) CH<sub>4</sub> – (25 % O<sub>2</sub> + 75 % N<sub>2</sub>) – CHF<sub>3</sub> (кривая (2) взята из главы 3 настоящей работы; 3 – прямая, отвечающая стехиометрическим смесям при горении в N<sub>2</sub>O)

При этом флегматизирующая концентрация трифторметана довольно велика и превышает соответствующие содержания этого агента в точках флегматизации смесей CH<sub>4</sub> – (N<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>) –CHF<sub>3</sub> при концентрациях кислорода в азотокислородных окислительных средах вплоть до 25 % (об.) (содержание CHF<sub>3</sub> в точке флегматизации указаной смеси составляет 21 % (об.) для содержания кислорода в окислительной среде  $[O_2] = 25$  % (об.)). На рисунке 4.3 представлена пунктиром линия (прямая 3), отвечающая стехиометрическим составам для протекания реакции (4.I).

Видно, что смесям вблизи точки флегматизации отвечают бедные составы. Одним из возможных факторов, объясняющих данное явление, может быть экзотермический мономолекулярный распад закиси азота в реакции (4.II), за счет которого в бедных смесях может выделяться дополнительная энергия.

Другим возможным фактором может быть протекание химических реакций с участием CHF<sub>3</sub>, подобно тому, как это происходит при горении в азотокислородных окислительных средах [14, 16, 109] (стехиометрическая линия на рисунке 4.3 представлена для протекания реакции (4.I), т.е. в предположении неучастия трифторметана в процессах химических превращений во фронте пламени). При этом указанные химические реакции трифторметана могут сопровождаться дополнительным тепловыделением, как это показано в главе 3 настоящей работы.

На рисунке 4.4 приведены типичные зависимости «давление – время» для сгорания околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> при различных содержаниях трифторметана (рисунок 4.4а – для нижней ветви кривой флегматизации, рисунок 4.4б – для верхней ветви). Значения концентраций компонентов смесей, для которых приведены зависимости на рисунке 4.4, представлены в таблице 4.4. Особенности этих зависимостей обсуждаются ниже в разделе 4.4.

Таблица 4.4 – Значения концентраций компонентов смесей, для которых приведены кривые на рисунке 4.4

Содержан	ие	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
СНГ3, % (об.)											
Содержание	НКПР	2,0	1,5	3,0	2,0	3,0	4,0	5,0	4,0	4,0	2,0
СН4, % (об.),											
для смеси											
вблизи	ВКПР	47,0	43,0	38,0	32,0	19,0	15,0	19,0	14,0	10,0	7,0







Рисунок 4.4 – Типичные экспериментальные зависимости «давление – время» для нижней (а) и верхней (б) ветвей кривой флегматизации для различных концентраций трифторметана в смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> % (об.): *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 15; *5* – 20; *6* – 25; *7* – 30; *8* – 35; *9* – 40; *10* – 45

Видно, что как для нижнепредельных, так и для верхнепредельных смесей происходит как рост максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$ , так и увеличение максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  вплоть до максимальных значений, после которых значения параметров уменьшаются с ростом [CHF<sub>3</sub>]. Это свидетельствует об активной роли трифторметана в химических превращениях во фронте пламени околопредельных смесей, при этом для его концентраций ниже отвечающих максимумам  $\Delta P_{max}$  это влияние является промотирующим по отношению к динамическим характеристикам сгорания в замкнутом сосуде (параметры  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$ ).

На рисунке 4.5 представлены зависимости нормальной скорости горения  $S_{ui}$  околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> от содержания трифторметана. Видно, что как для нижнепредельных, так и для верхнепредельных смесей наблюдается рост  $S_{ui}$  с увеличением концентрации трифторметана до некоторого максимума, причем для верхнепредельных смесей этот максимум выражен заметно сильнее.

Данный результат отличается от полученного в главе 3 настоящей работы для горения околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – (O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>) – фторированный углеводород (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>), для которых нормальная скорость горения не зависит от содержания флегматизатора, а также от экспериментальных данных [123, 127, 137 – 139], согласно которым величина  $S_{ui}$  на пределах приблизительно постоянна. Существенная зависимость нормальной скорости горения околопредельных смесей от содержания флегматизатора была обнаружена лишь для верхнепредельных смесей H<sub>2</sub> – (O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>) – фторированный углеводород (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) (смотри главу 3 настоящей работы).

Как отмечено выше, трифтометан имеет флегматизирующую концентрацию при горении в закиси азота, заметно превышающую соответствующую величину для горения в азотокислородной окислительной среде с содержанием O<sub>2</sub> до 25 % (об.). Кроме того, обнаружено промотирующее влияние CHF<sub>3</sub> на распространение пламени, оцениваемое по изменению нормальной скорости горения околопредельных смесей.



Рисунок 4.5 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> для околопредельных смесей, соответствующих нижней (1) и верхней (2) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>

Представляет интерес хотя бы качественно проанализировать возможные причины указанных закономерностей, основываясь на анализе особенностей химической кинетики горения в закиси азота. С этой целью рассмотрим основные черты реакционного механизма горения в закиси азота. В работе [149] пламя H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O изучено экспериментально при его стабилизации на круглой горелке. Выделены две реакционные зоны: а) низкотемпературная (не имеет свечения в видимой части спектра) с температурой до 1700 К, в которой реализуется реакции, типичные для горения в воздухе:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M;$$
 (4.IV)

$$OH + H_2 = H_2O + H;$$
 (4.V)

$$O + H_2 = OH + O; \tag{4.VI}$$

$$\mathbf{H} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{O},\tag{4.VII}$$

а также процесс продолжения цепей

$$\mathbf{H} + \mathbf{N}_2 \mathbf{O} = \mathbf{N}_2 + \mathbf{O}\mathbf{H}; \tag{4.VIII}$$

б) высокотемпературная (отличается желтым свечением), в которой происходит мономолекулярный распад закиси азота (4.II) с дальнейшим образованием  $O_2$ . Молекулы  $O_2$  и атомы O диффундируют из высокотемпературной зоны превращения закиси азота в низкотемпературную зону окисления  $H_2$  и там расходуется в реакциях, типичных для горения водорода в воздухе, основными среди которых являются процессы (4.IV) – (4.VII) с добавлением реакции продолжения цепи (4.VIII). Реакция (4.VIII) представляет собой дополнительный к кинетической схеме горения в воздухе процесс продолжения цепей, конкурирующий с реакцией (4.IV), являющейся основным каналом для обрыва цепей. Наличие реакции (4.VIII) обусловливает ослабление флегматизирующего действия трифторметана при горении в N<sub>2</sub>O по сравнению с воздухом. Этим можно качественно объяснить заметно более высокую флегматизирующую концентрацию CHF<sub>3</sub> при горении в N<sub>2</sub>O по сравнению с азоткислородными окислительными средами с содержанием O<sub>2</sub> не более 25 % (об.).

Для анализа промотирующего действия трифторметана на распространение пламени в околопредельных смесях CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> в части влияния на нормальную скорость горения  $S_u$ , максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$  и максимальную скорость нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  были проведены термодинамические расчеты адиабатической температуры горения  $T_{aq}$  и состава продуктов горения для указанных смесей. Результаты расчетов  $T_{aq}$  представлены на рисунке 4.6, а типичные результаты вычисления равновесного состава продуктов горения – в таблице 4.5. В расчетах учитывали также такие фторсодержащие продукты сгорания, как F<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, C, CHF, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, однако их равновесные концентрации оказались очень низкими, поэтому в таблице 4.6 они не приведены.



Рисунок 4.6 – Зависимость адиабатической температуры горения T<sub>ад</sub> для околопредельных смесей, соответствующих нижней (1) и верхней (2) ветвями кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>

Таблица 4.5 – Типичные результаты расчетов равновесного состава продуктов горения смесей вида CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>

1			r 1		r · 2	-	- 5							
Состав ис	ходной с	меси, %		Состав продуктов горения, % (об.)										
	(об.)													
CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	CHF <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$CO_2$	NO	COF <sub>2</sub>	$H_2$	CO	F	Н	0	N <sub>2</sub> O
2,0	98,0	0	65.1	29,6	26,8	13,3	1,2	0	3,7·10 <sup>-3</sup>	9,4·10 <sup>-3</sup>	0	2,4.10-3	9,7·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-5</sup>
47,0	53,0	0	27,3	<10-8	2,6	0,5	2,5.10-8	0	45,9	23,7	0	1,6.10-3	7,9.10-11	9,1·10 <sup>-13</sup>
4,0	71,0	25,0	46,6	6,2	13,5	1,6	0,2	17,5	3,9·10 <sup>-3</sup>	1,8·10 <sup>-3</sup>	14,4	2,9.10-4	4,1·10 <sup>-3</sup>	8,6.10-6
15,0	60,0	25,0	39,2	<10-8	12,6	0,8	9,6·10 <sup>-4</sup>	20,4	14,8	4,6	7,1	0,14	9,6.10-5	3,8.10-8

Как следует из рисунка 4.6, величина  $T_{ad}$  для верхней ветви кривой флегматизации возрастает с увеличением содержания трифторметана в исходной смеси. Это может качественно объяснить рост нормальной скорости горения, наблюдаемый на рисунке 4.5. В то же время значение  $T_{ad}$  для нижней ветви кривой флегматизации вначале падает с ростом [CHF<sub>3</sub>] с 0 до 5 % (об.) и далее

изменяется достаточно слабо (не более чем на 50 К), что не может даже качественно объяснить рост *S<sub>u</sub>* с увеличением содержания флегматизатора. Причины этого роста *S<sub>u</sub>* в случае нижней ветви кривой флегматизации неясны, хотя сам рост менее выражен по сравнению со случаем верхней ветви.

В таблице 4.5 обращает на себя внимание тот факт, что в продуктах сгорания даже бедных смесей практически отсутствует  $N_2O$ . В то же время при наличии в смеси флегматизатора образуются значительные количества COF<sub>2</sub> и атомарного фтора F. Качественно аналогичные результаты получены в работах [150, 151] для горения некоторых полностью фторированных углеводородов в кислороде.

На рисунках 4.7, 4.8 представлены зависимости максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  и максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> от содержания трифторметана.



Рисунок 4.7 – Зависимость максимального давления взрыва ∆*P<sub>max</sub>* для околопредельных смесей, соответствующих нижней (1) и верхней (2) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>



Рисунок 4.8 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> для околопредельных смесей, соответствующих нижней (*1*) и верхней (2) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси СН<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub>

Наблюдается рост как  $\Delta P_{max}$ , так и  $(dP/dt)_{max}$  с увеличением [CHF<sub>3</sub>], причем рост  $\Delta P_{max}$  до определенных значений [CHF<sub>3</sub>] носит характер, близкий к линейному, а рост  $(dP/dt)_{max}$  качественно подобен увеличению  $S_u$  с возрастанием содержания трифторметана. Таким образом, наблюдается промотирование горения околопредельных смесей метан – закись азота добавками CHF<sub>3</sub> подобно TOMV, как аналогичное промотирование имеет место при горении В азотокислородных окислительных средах. Представляет интерес сравнить качественное поведение кривых на рисунках 4.6 и 4.7, поскольку изменения адиабатической температуры горения Тад по своей физической природе отражает максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  (если, конечно, состав изменение продуктов горения близок к равновесному и теплопотери малы). Видно, что качественный характер кривых на рисунках 4.6 и 4.7 для верхнепредельных смесей достаточно близок в отличие от нижнепредельных смесей.

Одной из вероятных причин этого является неполное превращение закиси азота в бедных смесях, где N<sub>2</sub>O содержится в большом избытке. Необходимо отметить, что максимумы в кривых  $\Delta P_{max} = f$  ([CHF<sub>3</sub>]) выражены достаточно слабо.

В тоже время величина (*dP/dt*)<sub>*max*</sub> как функция [CHF<sub>3</sub>] имеет ярко выраженные максимумы, что говорит о снижении роли эффекта промотирования горения метановоздушных смесей трифторметаном при приближении его концентрации к флегматизирующей.

Представляет интерес хотя бы качественно проанализировать причины промотирующего действия трифторметана на горение околопредельных смесей метана с закисью азота в части влияния на нормальную скорость горения, максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва (рисунки 4.5, 4.7, 4.8). Промотирующее действие CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> было показано в главе 3 настоящей работы по отношению к горению метана в азотокислородных окислительных средах с содержанием O<sub>2</sub> до 25 % (об.). При этом для богатых смесей фторированные углеводороды могут играть роль дополнительного окислителя:

$$CH_4 + 2CHF_3 = 6HF + 3C + 172$$
кДж; (4.IX)

$$CH_4 + 2C_2HF_5 = CF_4 + 6HF + 4C + 252$$
кДж; (4.X)

$$CH_4 + C_4F_{10} = 2CF_4 + 2HF + 2C + 228$$
кДж. (4.XI)

Для бедных смесей фторированные углеводороды могут играть роль дополнительного горючего:

$$CHF_3 + N_2O = 0,5CF_4 + 0,5CO_2 + HF + N_2 + 322$$
кДж; (4.XII)

$$C_2HF_5 + 2N_2O = CF_4 + CO_2 + HF + 2N_2 + 641$$
кДж; (4.XIII)

$$C_4F_{10} + 3N_2O = 2,5CF_4 + 1,5CO_2 + 3N_2 + 984$$
 кДж. (4.XIV)

Реакции (4.XII) – (4.XIV) аналогичны соответствующим процессам с участием кислорода, однако характеризуются более высокой экзотермичностью, обусловленной положительным значением энтальпии образования закиси азота. Необходимые для расчетов значения мольных энтальпий образования реагентов и продуктов реакций взяты из справочной литературы [143, 144].

Как следует из приведенных выше данных, превращения трифторметана во фронте пламени в качестве окислителя (реакция (4.IX)) и горючего (реакция (4.XII)) сопровождаются значительным тепловым эффектом, что качественно объясняет найденные в эксперименте особенности влияния CHF<sub>3</sub> на  $S_u$ ,  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$ .

Выводы к разделу 4.2.

1) Выполнено экспериментальное исследование влияния трифторметана на концентрационные пределы распространения пламени и другие характеристики горения (нормальная скорость горения  $S_u$ , максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$ , максимальная скорость нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$ ) околопредельных смесей метан CH<sub>4</sub> – закись азота N<sub>2</sub>O.

2) Найдено, что концентрационная область распространения пламени в смеси  $CH_4 - N_2O - CHF_3$  оказывается заметно шире, чем в смесях  $CH_4 - (O_2 - N_2) - CHF_3$  с содержанием  $O_2$  в азотокислородной смеси до 25 % (об.).

3) Обнаружено промотирующее влияние трифторметана на параметры  $S_u$ ,  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$ , причем это влияние более ярко выражено для верхней ветви кривой флегматизации.

4) Представлена качественная интерпретация полученных результатов.

## 4.3 Определение характеристик горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород (C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>)

На рисунке 4.9 представлены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях метан – закись азота - фторированный агент (C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>). Для сравнения представлена кривая флегматизации для случая, когда фторированным агентом является трифторметан CHF<sub>3</sub>.



Рисунок 4.9 - Концентрационные пределы распространения пламени в смесях метан – закись азота – фторированный углеводород: *1* – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, *2* – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, *3* – CHF<sub>3</sub>. *C*<sub>\$\phi\$</sub> - содержание флегматизатора. Данные для CHF<sub>3</sub> взяты из раздела 4.2.

Видно, что все рассмотренные флегматизаторы достаточно слабо влияют на нижний концентрационный предел распространения пламени метана, верхний же

предел достаточно равномерно снижается с увеличением содержания  $\phi$ легматизаторов  $C_{\phi}$ .

При этом флегматизирующие концентрации  $C_{\phi}^{0}$  оказываются довольно высокими и превышают соответствующие величины для смесей, в которых окислителем является смесь азота и кислорода с содержанием O<sub>2</sub> 25 % (об.). Действительно, согласно данным главы 3 настоящей работы, величины  $C_{\phi}^{0}$  в этом случае составляют 21, 20 и 13 % (об.) для CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> соответственно, а при горении в закиси азота соответствующие значения  $C_{\phi}^{0}$  равны 52, 46 и 30 % (об.) (рисунок 4.9). Составы смесей и соответствующие им значения коэффициента избытка горючего  $\varphi$  приведены в таблице 4.6. Значения  $\varphi$  были рассчитаны по формуле:

$$\varphi = (C_{\Gamma}^0/C_{0K}^0)/(C_{\Gamma}/C_{0K})_{crex}, \qquad (4.1)$$

где  $C_{\Gamma}^{0}$ ,  $C_{0\kappa}^{0}$  – значения концентраций горючего и окислителя в точке флегматизации;  $(C_{\Gamma}/C_{0\kappa})_{crex}$  – отношение концентраций горючего и окислителя в стехиометрической смеси. Для горения метана в закиси азота стехиометрические смеси отвечают реакции (4.I) при этом  $(C_{\Gamma}/C_{0\kappa})_{crex} = 0,25$ .

Таблица 4.6 – Составы смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород в точках флегматизации

	Концент	рации компоненто	в, %(об.)	Коэффициент
Флегматизатор	C0	$C^0$	C0	избытка
	$L^{\circ}_{\Gamma}$	υ <sub>φ</sub>	L <sub>oκ</sub>	горючего
Трифторметан СНF3	3,0	52,0	45,0	0,27
Пентафторэтан С2HF5	1,0	46,0	53,0	0,08
Тетрафторбутан С4F <sub>10</sub>	1,0	30,0	69,0	0,06

Таблица 4.7 – Составы смесей  $CH_4 - (O_2 - N_2) - \phi$ торированный углеводород в точках флегматизации

	Концент	рации компоненто	в, %(об.)	Коэффициент
Флегматизатор	C <sup>0</sup>	$C^0$	C <sup>0</sup>	избытка
	$C_r$	$c_{\phi}$	C <sub>ok</sub>	горючего
Трифторметан СНF3	6,8	21,0	72,2	0,75
Пентафторэтан С2HF5	6,0	20,0	74,0	0,65
Тетрафторбутан С4F10	8,0	12,7	79,3	0,81

Одним из возможных факторов, объясняющих данную закономерность, может быть экзотермический мономолекулярный распад закиси азота (реакция (4.II), за счет которого в бедных смесях может выделиться дополнительная энергия. Важная роль данной реакции для бедных смесей отмечена в работах [22, 152] и разделе 4.2. Однако в работах [22, 152] найдено, что точкам флегматизации азотом смесей н-бутана, циклогексана, п-ксилола и оксида углерода отвечают составы, близкие к стехиометрическим. В связи с этим может быть дано следующее качественное объяснение аномально низких значений ф для точек флегматизации фторированными углеводородами. Как известно [14, 109], фторированные углеводороды могут проявлять при горении бедных смесей свойства дополнительного горючего. В этом случае могут наблюдаться низкие значения коэффициента избытка горючего ф, если эта величина рассчитывается без учета химических превращений фторированных углеводородов во фронте пламени.

Среди изученных фторированных углеводородов наиболее эффективным с точки зрения снижения флегматизирующей концентрации оказывается C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> (рисунок 4.9). Качественно аналогичный результат был получен в рамках

настоящей работы для горения метана и водорода в азотокислородных окислительных средах с содержанием O<sub>2</sub> 15, 20,6 и 25 % (об.). Данный эффект может быть объяснен на основе представлений о химическом механизме влияния фторированных углеводородов на процессы горения [140, 142]. В указанных работах было отмечено, что процессы деструкции фторзамещенных углеводородов в пламени в значительной степени сходны. Основные особенности химического механизма влияния указанных флегматизаторов на пламена представлены выше в главе 3 настоящей работы.

Из анализа вышеперечисленных особенностей следует, что чем крупнее молекула фторированного углеводорода, тем больше образуется промежуточных продуктов его деструкции и тем больше количество реакционных актов при взаимодействии с радикалами H, O и OH имеет место.

Поскольку при таком взаимодействии происходит обрыв реакционных цепей, то чем крупнее молекула фторированного углеводорода, тем более эффективным флегматизатором является данный агент. Этот вывод подтверждается полученными в настоящей работе экспериментальными данными.

На рисунках 4.10 – 4.12 представлены зависимости максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$ , максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  и нормальной скорости горения  $S_u$  для околопредельных смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород (C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) от концентрации флегматизатора.

Для зависимостей  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$  характерны локальные максимумы, как это было ранее обнаружено для смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – CHF<sub>3</sub> (раздел 4.2) и CH<sub>4</sub> – (O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>) – фторированные углеводороды (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) (глава 3), т.е. имеет место промотирование горения смесей метана с закисью азота фторированными углеводородами в определенном диапазоне концентраций данных флегматизаторов. Качественно возможные причины промотирования горения околопредельных смесей фторированными углеводородами проанализированы в разделе 4.2 и главе 3 настоящей работы.

138





Рисунок 4.10 – Зависимость максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  от содержания  $C_2HF_5$  (а) и  $C_4F_{10}$  (б) в околопредельных смесях для нижней (1) и верхней (2) ветвей кривых флегматизации

a)

139



Рисунок 4.11 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> от содержания C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> (a) и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> (б) в околопредельных смесях для верхней (1) и нижней (2) ветвей кривых флегматизации

*S*", м/с 0,14 1 0,12 0,10 2 0,08 0,06 0,04 0,02 \_\_\_\_[C₂HF₅], % (об.) 50 0,00 -20 10 30 0 40 б) *S*<sub>*µ*</sub>, м/с 0,12 1 0,10 0,08



20

25

10

15

5

2

30

→[C₄F<sub>10</sub>], % (об.) 35

0,06

0,04

0,02

0,00

0

140

a)

Выводы к разделу 4.3.

1) Выполнено экспериментальное исследование влияния пентафторэтана и перфторбутана на концентрационные пределы распространения пламени и другие характеристики горения (максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$ , максимальная скорость нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$ , нормальная скорость горения S<sub>u</sub>) околопредельных смесей метан – закись азота.

2) Найдено, что концентрационные области распространения пламени в смесях  $CH_4 - N_2O - \phi$ торированный углеводород ( $C_2HF_5$ ,  $C_4F_{10}$ ) оказываются заметно шире, чем в смесях  $CH_4 - (O_2 - N_2) - \phi$ торированный углеводород с содержанием  $O_2$  в азотокислородной окислительной среде до 2 5% (об.).

 С увеличением молекулы фторированного углеводорода в ряду CHF<sub>3</sub> – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> минимальная флегматизирующая концентрация уменьшается.

4) Обнаружено промотирующее влияние фторированных углеводородов на горение околопредельных смесей, проявляющееся в росте  $\Delta P_{max}$ ,  $(dP/dt)_{max}$ ,  $S_u$  с увеличением содержания CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> или C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> в смеси в определенном диапазоне концентраций фторированных углеводородов.

5) Представлена качественная интерпретация полученных результатов.

## 4.4 Определение характеристик горения смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – флегматизатор

На рисунке 4.13 представлены результаты экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях водород – закись азота – фторированный углеводород.

Видно, что величина верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) в смеси H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O весьма высока и составляет около 85 % (об.),

что выше, чем в воздухе и окислительной среде в виде смеси  $N_2 - O_2$  с содержанием кислорода до 25 % (об.) (рисунок 4.14).



Рисунок 4.13 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях водород – закись азота – фторированный углеводород: *1* – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; *2* – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; *3* – CHF<sub>3</sub>. *C*<sub>\$\phi\$</sub> - концентрация флегматизатора



Рисунок 4.14 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях H<sub>2</sub> – (O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>) – фторированный углеводород при содержании кислорода в азотокислородной смеси 25 % (об.): *1* – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; *2* – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; *3* – CHF<sub>3</sub>

Величина нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) составляет около 8 % (об.), что близко к соответствующим значениям НКПР для горения в азотокислородных окислительных средах с содержанием O<sub>2</sub> от 15 до 25 % (об.) (рисунок 4.14).

Превышение величиной НКПР стандартного значения 4 % (об.) [147] обусловлено пузырьковым характером распространения пламени в бедных водородсодержащих смесях. С увеличением содержания флегматизаторов происходит снижение как верхнего, так и нижнего концентрационных пределов распространения пламени. Снижение ВКПР характерно для случаев введения в горючую смесь флегматизаторов различной химической природы. Однако существенное снижение НКПР с 8 до 1 % (об.) с увеличением содержания рассмотренных фторированных углеводородов является новым эффектом, аналогом которого является снижение НКПР пропана и изобутана при горении в закиси азота с ростом содержания 1,2-дибромтетрафторэтана  $C_2F_4Br_2$  [21]. Флегматизирующие концентрации CHF<sub>3</sub>,  $C_2HF_5$ ,  $C_4F_{10}$  оказываются также заметно выше соответствующих значений для случая горения в окислительной среде в виде смеси  $N_2 - O_2$  с концентрацией кислорода 25 % (об.), что следует из сравнения кривых на рисунках 4.13 и 4.14.

В таблице 4.8 представлены данные по составам смесей H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>O фторированный углеводород в точках флегматизации. Видно, что этим точкам, как и в случае горения метана, отвечают очень бедные составы по сравнению со случаем горения в обогащенных кислородом азотокислородных окислительных средах (таблица 3.1). Причина указанных выше эффектов заключается в возможности распространения пламени в смесях N<sub>2</sub>O – фторированный наличии в этих смесях небольших (~ 1 (об.)) углеводород при % добавок. Тепловыделение водородсодержащих В указанных пламенах за счет экзотермических реакций (4.XII) – (4.XIV), осуществляется водородсодержащие добавки требуются для реализации реакций (4.IV) – (4.VIII), среди которых в процессе (4.VII) происходит разветвление реакционных цепей.

Ситуация здесь качественно аналогична распространению пламени в смесях СО – воздух, которое, как известно [187, 196], невозможно без наличия небольших количеств водородсодержащих добавок, без которых невозможно разветвление реакционных цепей. При этом эффект промотирования наблюдается для бедных смесей, близких по составу к нижнепредельным.

На рисунках 4.15, 4.16 представлены зависимости максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  и максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  для околопредельных смесей от содержания фторированных углеводородов. Для удобства сравнения экспериментальных данных по оси абсцисс приведены значения относительной концентрации фторированного углеводорода C<sub>rel</sub>, представляющей собой отношение действительной концентрации к флегматизирующей концентрации. соответствующей Рассмотрены смеси, отвечающие верхним ветвям кривых флегматизации, в силу того, что для бедных смесей, отвечающих нижним ветвям, характерен пузырьковый режим распространения пламени, и значения  $\Delta P_{max}$  и  $(dP/dt)_{max}$  не в полной мере характеризуют динамику сгорания газовой смеси.

Таблица 4.8 – Составы смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород в точках флегматизации

Флегматизатор	Концент	рации компоненто	в, %(об.)	Коэффициент
	C <sub>r</sub> <sup>0</sup>	избытка		
				горючего
Трифторметан СНF <sub>3</sub>	1,0	53,0	46,0	0,02
Пентафторэтан С <sub>2</sub> НF <sub>5</sub>	2,0	46,0	52,0	0,04
Тетрафторбутан С4F10	3,0	31,0	66,0	0,045


Рисунок 4.15 – Зависимость максимального давления взрыва Δ*P*<sub>max</sub> для околопредельных смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород, отвечающих верхним ветвям кривых флегматизации, от относительного содержания флегматизаторов *C*<sub>rel</sub>. *1* – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; *2* – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; *3* – CHF<sub>3</sub>



Рисунок 4.16 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва (*dP/dt*)<sub>max</sub> для околопредельных смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород, отвечающих верхним ветвям кривых флегматизации, от относительного содержания флегматизаторов *C*<sub>rel</sub>. *1* – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; *2* – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; *3* – CHF<sub>3</sub>

Зависимости, представленные на рисунке 4.15, характеризуются наличием максимумов при  $C_{rel} \approx 0.7 - 0.8$ . Это говорит об активном участии фторированных углеводородов в химических превращениях во фронте пламени. Указанные превращения характеризуются дополнительным тепловыделением, причем во всем диапазоне концентраций фторированного углеводорода от 0 до флегматизирующих концентраций.

Экстремальным характером (наличие максимума) характеризуется зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  от концентрации C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> (рисунок 4.16). В то же время аналогичная зависимость  $(dP/dt)_{max}$  от [CHF<sub>3</sub>] и [C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>] характеризуется немонотонным поведением со спаданием вблизи флегматизирующих концентраций. Зависимости нормальной скорости горения от содержания фторированных углеводородов характеризуются уменьшением  $S_u$  с ростом концентрации фторированного флегматизатора (рисунок 4.17).



Рисунок 4.17 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> для околопредельных смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород, отвечающих верхним ветвям кривых флегматизации, от относительного содержания флегматизаторов C<sub>rel</sub>. 1 – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 2 – C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; 3 – CHF<sub>3</sub>

Необходимо отметить, что полученные результаты во многом качественно аналогичны найденным ранее как для случая горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный углеводород (раздел 4.2, 4.3), так и для случая горения смесей CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>) – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) – фторированный углеводород с концентрацией кислорода в окислительной среде (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) 15, 20,6 и 25 % (об.). При этом наличие максимумов в зависимостях  $\Delta P_{max}$  от содержания флегматизаторов может быть качественно объяснено процессами тепловыделения при превращениях указанных фторированных флегматизаторов во фронте пламени, которые достаточно подробно рассмотрены в главе 3 и разделах 4.2, 4.3 настоящей работы. Снижение нормальной скорости горения  $S_u$  с ростом содержания фторированных углеводородов (рисунок 4.17) обусловлено ингибирующим действием изученных флегматизаторов. Что касается максимальной скорости нарастания давления взрыва, то эта величина зависит как от максимального давления взрыва, так и от нормальной скорости горения, которые по- разному зависят от содержания фторированных углеводородов (рисунки 4.15, 4.17).

В связи с этим зависимости (*dP/dt*)<sub>*max*</sub> от концентрации флегматизаторов могут характеризоваться достаточно сложным поведением (рисунок 4.16).

Наличие максимумов в зависимостях на рисунках 4.15, 4.16 обусловлены, по- видимому, протеканием процессов (3.VII) – (3.XIX), поскольку эти зависимости имеют место для богатых смесей.

На рисунке 4.18 представлены типичные осциллограммы «давление-время», зарегистрированные экспериментально для смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, отвечающих верхней ветви кривой флегматизации.

Необычный ход начальных участков кривых наблюдается для содержания флегматизатора 20 и 25 % (об.), в то время как для концентраций C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> 0 и 10 % (об.) на указанных начальных участках ход кривых качественно подобен предсказанному теорией сгорания газовых смесей в замкнутом сосуде сферической формы (прирост давления  $\Delta P$  пропорционален  $t^3$ , где t – промежуток времени с момента зажигания [153]). Качественно близкий характер зависимостей «давление – время» для сгорания околопредельных смесей наблюдался ранее для составов СН<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – фторированный флегматизатор (раздел 4.2, 4.3), а также для околопредельных смесей H<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>) – (O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>) – фторированный флегматизатор (рисунок 4.19).

Данный эффект может быть, следуя [154], объяснен следующим образом. Особенности поведения кривых «давление – время», зарегистрированных в ходе работы, связаны с зажиганием газовых смесей электрической искрой и формированием самораспространяющегося фронта пламени. Согласно [154] условия зажигания искрой могут быть сформулированы так: если количество выделяющейся энергии меньше некоторой критической величины, то реагирует лишь небольшое количество вещества в пространстве между электродами, и распространение пламени на весь объем смеси не происходит. Если количество выделяющейся энергии больше критического, то пламя распространяется по всему объему.



Рисунок 4.18 – Зависимости «давление – время» для верхней ветви кривой флегматизации  $H_2 - N_2O - C_4F_{10}$  для различных концентраций перфторбутана, % (об.): 1 - 0; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 25



Рисунок 4.19 – Зависимости «давление – время» для нижних (а) и верхних (б) ветвей кривых флегматизации  $CH_4 - (O_2 - N_2) - CHF_3$  для содержания  $O_2$  в азотокислородной смеси 25 % (об.). Концентрация трифторметана, % (об.): 1-4; 2-8; 3-12; 4-16; 5-21

149

Энергия, выделившаяся в искре, распределяется постепенно по всему объему, И температура нагретой формирования части газа ДО самораспротсраняющегося фронта пламени падает. Качественный вывод авторов [154] таков: чтобы искра могла зажечь газ, характерный радиус объема R, в котором счет энерговыделения искры достигается температура за Τ. превышающая адиабатическую температуру пламени Т<sub>в</sub>, должен быть по порядку величины равен толщине фронта пламени δ. Данные, приведенные в работе [154] для смесей  $H_2 - CO - O_2$ , показывают, что отношение  $R/\delta$  находится в диапазоне от 2,2 до 6,8. При этом величина δ обратно пропорциональна нормальной скорости горения S<sub>u</sub>.

Помимо анализа результатов работы [154], для объяснения наблюдаемых эффектов были проведены дополнительные эксперименты по более детальному изучению участков кривых «давление - время» сразу после инициирования электрической искры (рисунки 4.20, 4.21).



Рисунок 4.20 – Зависимости «давление – время» на начальных участках кривых для инициирования искры в воздухе (1) и метановоздушной смеси с содержанием CH<sub>4</sub> 5,5 % (об.) (2)

Видно, что энерговыделение от электрической искры вызывает небольшое повышение давления в замкнутом сосуде (на 0,01-0,02 Мпа) как в случае чистого окислителя (воздух или закись азота), так и в случае горючих смесей метан воздух ([CH<sub>4</sub>] = 5,5 % (об.)) и метан – закись азота ([CH<sub>4</sub>] = 2% (об.)). При этом в случае горючих смесей прирост давления выше вследствие инициированных искрой химических превращений с участием горючего газа. После достижения обусловлено локального максимума давление начинает падать, что теплопотерями в электроды зажигания. Падение давления Р в случае горючих смесей реализуется до некоторого минимума, за которым следует резкий рост Р в результате начала распространения пламени по всему объему горючей смеси.



Рисунок 4.21 – Зависимости «давление – время» на начальных участках кривых для инициирования искры в закиси азота (1) и смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O с содержанием метана 2 % (об.) (2)

Особый интерес представляет наличие двухпиковой структуры зависимости «давление – время» для закиси азота (рисунок 4.21). Наличие второго пика, повидимому, обусловлено инициированием искрой экзотермического распада закиси азота (реакция (4.II), теплового эффекта которой, однако, недостаточно для формирования самораспространяющегося фронта пламени, в результате чего давление после достижения второго максимума падает.

На рисунке 4.21 обращает на себя внимание следующий факт. На кривой 1 падение давления после достижения второго пика происходит не до первоначального значения, а до величины, превышающей это первоначальное значение. Данный факт объясняется протеканием в локальной области пространства вблизи электродов зажигания химической реакции распада закиси азота (реакция (4.II), при которой происходит увеличение числа молекул в продуктах реакции с соответствующим ростом остаточного давления по сравнению с первоначальной величиной.

Исходя из вышесказанного, может быть дано следующее качественное объяснение поведения давления в реакционном сосуде непосредственно после инициирования процесса источником зажигания. При возникновении искры выделяется энергия, которая вместе с тепловыделением от химических реакций в искровом промежутке приводит к росту давления в реакционном сосуде. По завершении электрического разряда возможно образование как самораспространяющегося фронта пламени, так и диссипация выделившейся энергии от искрового промежутка в газовую смесь за счет теплопроводности без формирования фронта пламени. Реализация того или иного сценария зависит от состава смеси или, точнее говоря, от ее нормальной скорости горения. Действительно, формирования как отмечено выше. для самораспространяющегося фронта пламени пространственная область температур T, превышающих адиабатическую температуру горения ( $T > T_{ad}$ ), должна иметь размер *R* не менее толщины фронта пламени  $\delta$ . Поскольку  $\delta \sim 1/S_u$  [154], для смесей с высоким значением Su величина б достаточно мала и может быть не характерного размера высокотемпературной области, более формируемой электрическим разрядом. В этом случае зависимость  $\Delta P$  от величины *t* близка к предсказанной в работе [153] ( $\Delta P \sim t^3$ ), что наблюдается на рисунке 4.18 для

кривых для смесей, содержащих 0 и 10 %  $C_4F_{10}$ . Эти смеси имеют достаточно высокие значения  $S_u \approx 0.4$  м/с (рисунок 4.17).

смесей с меньшими значениями S<sub>и</sub> первоначальный Для размер высокотемпературной области оказывается меньше толщины фронта пламени δ, происходит распространение тепловой волны вглубь поэтому газа с одновременным остыванием высокотемпературных продуктов зажигания. При этом давление в сосуде начинает падать. Если энергия зажигания достаточно велика, увеличивающийся в результате распространения тепловой волны размер высокотемпературной области  $\rho$  ( $T > T_{\rm B}$ ) превысит величину R ( $R \sim \delta$ ), образуется самораспространяющийся фронт пламени, и давление в сосуде начинает быстро расти. Если энергия зажигания не превышает некоторой критической величины, высокотемпературной области R достижении размером при величины температура в этой области может оказаться ниже T<sub>в</sub>, и формирование самораспространяющегося фронта пламени не произойдет. Сказанное выше качественно отражено на рисунке 4.22.







154

Рисунок 4.22 – Качественный характер изменения температуры *T* и прироста давления Δ*P* вблизи области инициирования электрической искрой. *r* – расстояние от центра инициирования. а) – случай смеси с высокими значениями *S<sub>u</sub>* (успешное формирование самораспространяющегося фронта пламени, Δ*P* ~ *t*<sup>3</sup>);
б) – случай смесей с промежуточными значениями *S<sub>u</sub>* (успешное формирование самораспространяющегося фронта пламени, Δ*P* ~ *t*<sup>3</sup>);
особенности, отраженные на рисунках 4.18, 4.19); в) – случай смесей с низкими значениями *S<sub>u</sub>* (самораспространяющийся фронт пламени не формируется)

Выводы к разделу 4.3.

1) Проведено экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов (CHF<sub>3</sub>,  $C_2$ HF<sub>5</sub>,  $C_4$ F<sub>10</sub>) на горение околопредельных смесей H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O.

2) Определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях  $H_2 - N_2O - \phi$ торированный углеводород, а также максимальное давление взрыва  $\Delta P_{max}$ , максимальная скорость нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  и нормальная скорость горения для указанных выше смесей околопредельного состава.

3) Получены низкие значения концентраций водорода на нижних ветвях кривых флегматизации (1% (об.)), а также максимумы в зависимостях  $\Delta P_{max}$  от концентрации фторированного углеводорода.

4) Изучены особенности зависимостей «давление - время» вблизи момента инициирования горения электрической искрой, обусловленные формированием самораспространяющегося фронта пламени.

5) Представлена качественная интерпретация наблюдаемых эффектов.

# ГЛАВА 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СРЕДАМИ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДА

### 5.1 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей

В работах [14, 108-110, 112, 155] и главах 3, 4 настоящей работы приведены данные по концентрационным пределам распространения пламени (КПР), максимальному давлению взрыва  $\Delta P_{\text{max}}$ , максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  и нормальной скорости горения  $S_u$  в смесях, содержащих горючий газ (водород, метан), оксилитель (смесь азота и кислорода, закись азота), а также фторированный углеводород (HFC). Выявлено, что HFC могут быть как ингибиторами, так и промоторами горения газовых смесей. При фторированные свойства этом углеводороды могут проявлять как дополнительного горючего, так и дополнительного окислителя, что определяется видом горючего и составом окислителя. Тем не менее показатели пожарной опасности смесей околостехиометрического состава изучены значительно слабее.

B вышеизложенным настоящий раздел работы связи с посвящен экспериментальному определению показателей пожарной опасности околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей при горении в замкнутом сосуде. В дальнейшем изложении материала данной главы газа окислителем будут смеси горючего с ПО умолчанию считаться стехиометрическими. Термин «околостехиометрические» будет применяться по

той причине, что при введении в стехиометрическую смесь горючего с окислителем эти смеси из-за участия фторированных углеводородов в химической реакции горения смеси могут становиться отличными по составу от стехиометрических.

Опыты проводили на установке «Вариант», подробно описанной во второй главе настоящей работы, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли (*dP/dt*)<sub>max</sub> и *S*<sub>u</sub>.

На рисунках 5.1 – 5.4 представлены графики, характеризующие влияние концентрации флегматизатора  $C_d$  на  $\Delta P_{\text{max}}$  для стехиометрических смесей H<sub>2</sub> – воздух и CH<sub>4</sub> – воздух. Для наглядности на рисунках 5.3 и 5.4 те же данные приведены для случая, когда по оси абсцисс отложена величина  $C_{\text{rel}}$ , представляющая собой отношение  $C_d$  к содержанию флегматизатора в точке флегматизации.

Величина  $\Delta P_{\text{max}}$  слабо зависит от  $C_d$  и  $C_{\text{rel}}$  при относительно малых значениях этих величин, имея небольшие максимумы. Вид зависимостей  $\Delta P_{\text{max}} - C_d$  приблизительно одинаков для различных флегматизаторов.



Рисунок 5.1 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для смесей водорода с воздухом от  $C_{\text{d}}$ 



Рисунок 5.2 – Зависимость  $\Delta P_{\max}$  для смесей метана с воздухом от  $C_{d}$ 



Рисунок 5.3 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для смесей водорода с воздухом от  $C_{\text{rel}}$ 



Рисунок 5.4 – Зависимость  $\Delta P_{\max}$  для смесей метана с воздухом от  $C_{\mathrm{rel}}$ 



Рисунок 5.5 – Зависимость  $(dP/dt)_{\rm max}$  для смесей водорода с воздухом от  $C_{\rm d}$ 

Величина  $(dP/dt)_{max}$  значительно падает с ростом  $C_d$  даже при малых значениях этой величины, хотя  $\Delta P_{max}$  при этом изменяется слабо. Это возможно лишь при существенном падении  $S_u$  с ростом  $C_d$  содержания флегматизатора, что подтверждается данными, приведенными на рисунках 5.7, 5.8.



Рисунок 5.6 – Зависимость  $(dP/dt)_{max}$  для смесей метана с воздухом от  $C_{d}$ 



Рисунок 5.7 – Зависимость  $S_{\rm u}$  для смесей водорода с воздухом от  $C_{\rm d}$ 



Рисунок 5.8 – Зависимость  $S_u$  для смесей метана с воздухом от  $C_d$ 

## 5.2 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей вида H<sub>2</sub> – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) при различных концентрациях кислорода в окислителе

На рисунках 5.9 – 5.12 приведены зависимости  $\Delta P_{\text{max}}$  от содержания флегматизатора для стехиометрических смесей вида H<sub>2</sub> – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) при различных концентрациях кислорода в окислителе [O<sub>2</sub>]. Видно, что при относительно небольших содержаниях CHF<sub>3</sub> (*C<sub>rel</sub>* в диапазоне от 0 до 0,4)  $\Delta P_{\text{max}}$  практически не изменяется. Однако при добавлении C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>  $\Delta P_{\text{max}}$  существенно уменьшается. Наблюдаемые эффекты обусловлены, по-видимому, конкуренцией двух процессов. С одной стороны, это тепловыделение при превращениях HFC в реакциях с H<sub>2</sub> (см. главу 3, реакции (3.XVII) – (3.XIX)). С другой стороны, HFC приводят к обрыву реакционных цепей при взаимодействии с радикалами H, OH и O [47].



Рисунок 5.9 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2] = 25 \%$  (об.)



Рисунок 5.10 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для водородсодержащих смесей от C<sub>rel</sub> при [O<sub>2</sub>]=25 % (об.)



Рисунок 5.11 – Зависимость  $\Delta P_{max}$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2] = 15 \% (o6.)$ 



Рисунок 5.12 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для водородсодержащих смесей от C<sub>rel</sub> при [O<sub>2</sub>]=15 % (об.)

На рисунках 5.13, 5.14 приведены зависимости  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от  $C_d$ . Видно, что  $(dP/dt)_{\text{max}}$  быстро падает с ростом  $C_d$ . Аналогичным образом  $S_u$  быстро падает с ростом  $C_d$  (см. рисунки 5.15, 5.16).



Рисунок 5.13 – Зависимость  $(dP/dt)_{\text{max}}$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при [O<sub>2</sub>]=25 %(об.)



Рисунок 5.14 – Зависимость  $(dP/dt)_{\text{max}}$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2]=15$  %(об.)



Рисунок 5.15 – Зависимость  $S_u$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2] = 25 \%$  (об.)



Рисунок 5.16 – Зависимость  $S_u$  для водородсодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2] = 15 \%$  (об.)

# 5.3 Исследование влияния фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей вида CH<sub>4</sub> – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) при различных концентрациях кислорода в окислителе

На рисунках 5.17 – 5.20 представлены зависимости  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_d$  для метановоздушных смесей



Рисунок 5.17 –Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для метансодержащих смесей от  $C_d$  при [O<sub>2</sub>]=25 % (об.)



Рисунок 5.18 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для метансодержащих смесей от  $C_{rel}$  при  $[O_2] = 25 \%$  (об.)



Рисунок 5.19 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  для метансодержащих смесей от  $C_d$  при  $[O_2] = 15 \%$  (об.)



Рисунок 5.20 – Зависимость  $\Delta P_{\text{max}}$  от  $C_{rel}$  при [O<sub>2</sub>]=15 % (об.)

Видно, что при  $[O_2] = 25$  % (об.) и  $C_{rel}$  в пределах от 0 до 0,2 – 0,4 в зависимости от вида флегматизатора происходит небольшой рост  $\Delta P_{max}$  с дальнейшим его снижением при приближении к флегматизирующим концентрациям. При  $[O_2]=15$  % (об.) максимумов в зависимости  $\Delta P_{max}$  от  $C_{rel}$  нет.

На рисунках 5.21, 5.22 представлены графики зависимостей  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от концентрации HFC. При этом максимумов в зависимостях  $(dP/dt)_{\text{max}}$  от  $C_d$  нет, и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  быстро падает с ростом величины  $C_d$ .







при [О<sub>2</sub>]=15 % (об.)

Качественно аналогичная картина наблюдается и для зависимости нормальной скорости горения S<sub>u</sub> от содержания фторированного углеводорода C<sub>d</sub> (см. рисунки 5.23, 5.24).



Рисунок 5.24 – Зависимость  $S_u$  от  $C_d$  при  $[O_2] = 15$  % (об.)

Выводы по главе 5.

1) В настоящей главе представлены результаты экспериментального исследования влияния содержания HFC (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) C<sub>d</sub> на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей водорода и метана в случае окислителей, представляющих собой смеси азота и кислорода с концентрацией O<sub>2</sub> 15 и 25 % (об.). Определены зависимости  $\Delta P_{\text{max}}$ ,  $(dP/dt)_{\text{max}}$  и S<sub>u</sub> от C<sub>d</sub> при различных [O<sub>2</sub>].

2) Показано, что в зависимости от  $C_d$ ,  $[O_2]$  и параметра, по которому оценивают эффект ( $\Delta P_{\text{max}}$ , с одной стороны, и  $(dP/dt)_{\text{max}}$  и  $S_u$  с другой), может иметь место как эффект промотирования, так и эффект ингибирования.

# ГЛАВА 6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОГНЕТУШАЩИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВЫХ СРЕДСТВ ТУШЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИФФУЗИОННЫМ ПЛАМЕНАМ МЕТАНА И ВОДОРОДА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ ПОДАЧЕ ОГНЕТУШАЩИХ ГАЗОВ В ГОРЮЧЕЕ И ОКИСЛИТЕЛЬ

#### 6.1 Постановка задачи

Образование аварийных газовых факелов является одной из основных опасностей предприятий нефтегазовой отрасли. Для оценки этой опасности необходимо знать закономерности стабилизации указанных факелов, а также особенности их тушения газовыми составами. Решению этой задачи посвящен настоящий раздел работы.

Изучение характеристик диффузионного горения газов до сих пор внимание многих исследователей. Основы привлекает теории гашения диффузионного пламени изложены в работах [121, 157]. Показано, что прекращение горения в газовом диффузионном факеле наступает тогда, когда изза подачи огнетушащего вещества скорость химической реакции во фронте пламени, локализованном в контуре стехиометрического состава, становится недостаточной для химического превращения при заданных скоростях горючего и окислителя. При этом флегматизатор может подаваться как с окислителем, так и с горючим.

Количество работ, посвященных определению минимальных огнетушащих концентраций (предельных концентраций флегматизатора при подаче в окислитель) весьма велико (см., например, [23, 24, 26, 31, 37, 88, 94, 98, 100, 101, 107, 112, 140, 158, 159]). В работах [31, 100, 101, 107, 112] обнаружены эффекты

синергизма при подаче в окислитель флегматизаторов различной химической природы (например, химически инертных и обладающих ингибирующим действием). На основе использования эффектов синергизма предложены новые высокоэффективные огнетушащие составы [88, 98]. Влияние агентов различной химической природы на гашение диффузионного пламени при их подаче вместе с окислителем изучали в работах [37, 94, 159]. При этом выявлены химические механизмы ингибирования горения углеводородов посредством фторированных агентов.

Описаны в литературе также исследования, посвященные тушению диффузионных факелов путем подачи флегматизатора вместе с горючим [25, 29, 33, 34, 160 – 170]. Одной из первых работ в этом направлении следует отметить [25], исследование В котором изучены концентрационные пределы диффузионного горения смеси H<sub>2</sub> + Не в воздухе. Далее следует отметить обширные исследования условий стабилизации диффузионных факелов смесей водорода и метана с различными инертными разбавителями [29, 160 – 162], в которых, однако, основное внимание уделялось газодинамическим эффектам при срыве пламени (см. также работы [33, 163 – 166]). В работах [167 – 169] изучены пределы диффузионного горения при подаче огнетушащего агента либо с горючим, либо с окислителем. Отмечено [169], что ингибиторы практически одинаково эффективны при их введении как с окислителем, так и с топливом при учете их полного потока во фронт пламени. В работе [170] сформулировано эмпирическое правило Ле- Шателье для огнетушащих концентраций агентов, подаваемых как с горючим, так и с окислителем. Наблюдаемые заметные отклонения экспериментальных данных от этого правила авторы [170] объясняют диффузионными эффектами.

Другим важным аспектом является методика определения минимальных огнетушащих концентраций (МОК) средств объемного газового тушения. В настоящее время в Российской Федерации для этого существует стандарт [171], в котором регламентированы методы определения МОК, среди которых наиболее часто используемым является метод «чашечной горелки». При этом минимальная

огнетушащая концентрация определяется, исходя из времени тушения пламени 10  $\pm 2$  с. Аналогичный подход регламентирован и в международном стандарте [104]. В то же время известно, что в методе «чашечной горелки» время тушения однозначно связано с концентрацией огнетушащего агента в потоке воздуха, подаваемого в реакционный цилиндр, в котором локализовано диффузионное пламя. При этом время тушения с приближением концентрации огнетушащего газа  $C_{\text{огн}}$  к некоторому асимптотическому пределу  $C_{\text{огн}}$  неограниченно возрастает [172–174]. В работах [164, 175, 176] именно этот асимптотический предел предложено считать минимальной огнетушащей концентрацией, поскольку использование критерия времени тушения 10  $\pm 2$  с может привести к переоценке величин МОК.

В связи С вышеизложенным настояшая глава посвяшена экспериментальному определению огнетушащих концентраций газовых средств объемного тушения по отношению к факелу метана и водорода при их одновременной подаче в горючее и окислитель (данные такого рода для водорода литературе отсутствуют) как В с точки зрения определения условий пожаробезопасного сброса горючих газов из технологического оборудования в аварийных условиях, так и с точки зрения совершенствования метода определения минимальных огнетушащих концентраций.

#### 6.2 Результаты определения предельных концентраций огнетушащих газов по отношению к диффузионному пламени метана

На рисунках 6.1 – 6.3 представлены результаты определения предельных для гашения пламени концентраций флегматизаторов при их подаче с горючим (ось абсцисс) и с воздухом (ось ординат). Эксперименты выполнены по

описанной в разделе 2.2 настоящей работы методике. Для сравнения приведены результаты расчета по обычному [170] и модифицированному правилу Ле-Шателье, описанному в разделе 8.2 настоящей работы.

Видно, что полученные в эксперименте зависимости существенно нелинейны, т.е. правило Ле- Шателье в виде, сформулированном в работе [170], не выполняется. Это правило в формулировке работы [170] имеет вид:

$$\frac{Q_{N_2 o \kappa}}{Q_{o \kappa}} + \frac{Q_{N_2 rop}}{\beta Q_{rop}} = 3,76,$$
(6.1)

где  $Q_{N_{2}ok}$ ,  $Q_{N_{2}rop}$  – объемные расходы азота, подаваемого с окислителем и горючим соответственно;

 $Q_{_{\rm ok}}, Q_{_{\rm rop}}$  – объемные расходы окислителя и горючего.



Рисунок 6.1 – Зависимость предельной концентрации азота, подаваемого с воздухом, от его содержания в смеси с метаном: *1* – эксперимент; *2* – расчет по методике раздела 8.2; *3* – расчет по классическому правилу Ле- Шателье



Рисунок 6.2 – Зависимость предельной концентрации трифторметана, подаваемого с воздухом, от его содержания в смеси с метаном: *1* – эксперимент; 2 – расчет по методике раздела 8.2; *3* – расчет по классическому правилу Ле- Шателье



Рисунок 6.3. Зависимость предельной концентрации пентафторэтана, подаваемого с воздухом, от его содержания в смеси с метаном:

1 – эксперимент; 2 – расчет по методике раздела 8.2;

3 – расчет по классическому правилу Ле-Шателье

Графики зависимости огнетушащей концентрации флегматизатора в составе горючее – флегматизатор от его содержания *С*<sup>в</sup> в составе воздух – флегматизатор для различных огнетушащих агентов существенно нелинейны (рисунки 6.1 – 6.3).

Расчет предельных концентраций флегматизатора, выполненный по предложенной в настоящей работе методике (см. раздел 8.2) (кривые 2 на рисунках 6.1 – 6.3), качественно, а для фторированных агентов и количественно описывает зависимости предельной концентрации флегматизатора, подаваемого с воздухом ( $C^{\rm B}$ ), от его содержания в смеси с горючимт ( $C^{\Gamma}$ ).

При этом расчетные величины  $C^{\text{в}}$  для CHF<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> достаточно близки к экспериментальным, оставаясь несколько выше их. Причиной этого может служить участие агентов в химических превращениях во фронте пламени с дополнительным тепловыделением.

Подобное участие было обнаружено ранее в работах [14 – 16, 88, 109, 110, 113, 116], а также в настоящей работе для пламен предварительно перемешанных смесей и характеризовалось, как правило, повышением максимального давления взрыва  $\Delta P_{\text{max}}$  в замкнутом сосуде по сравнению со значениями  $\Delta P_{\text{max}}$  для смесей без фторированных агентов.

И лишь в работе [112] экспериментально обнаружено, что некоторые из фторированных агентов увеличивают скорость тепловыделения во фронте диффузионного пламени пропана в воздухе.

В связи с этим превышение экспериментально определенных значений  $C^{\text{в}}$  расчетных величин связано, вероятно, с эффектом дополнительного тепловыделения из-за наличия во фронте пламени фторированных агентов.

#### 6.3 Результаты определения предельных концентраций огнетушащих газов по отношению к диффузионному пламени водорода

На рисунке 6.4 представлены типичные результаты определения времени тушения пламени водорода от концентрации огнетушащего газа (CHF<sub>3</sub>), подаваемого в поток воздуха.



Рисунок 6.4 – Типичная зависимость времени тушения факела водорода т<sub>туш</sub> при подаче огнетушащего газа в воздух (на примере трифторметана CHF<sub>3</sub>)

Видно, что в соответствии с ранее полученными данными [164, 172 – 176] время тушения  $\tau_{\text{туш}}$  существенно возрастает с уменьшением содержания огнетушащего газа в воздухе  $C_{\text{огн}}$ . Зависимость величины  $\tau_{\text{туш}}$  от  $C_{\text{огн}}$  может быть описана соотношением:

$$\tau_{myu} = \frac{A}{C_{o2H} - C_{o2H}^0},\tag{6.2}$$

где *А* – константа;

*C*<sup>0</sup><sub>*огн*</sub> – величина, характеризующая положение вертикальной асимптоты в зависимости времени тушения от огнетушащей концентрации.

В соответствии с [164, 174] величина  $C_{orh}^0$  является минимальной огнетушащей концентрацией. Действительно, при меньших содержаниях флегматизатора тушение пламени оказывается невозможным при сколь угодно длительной подаче состава флегматизатор – воздух в объем реакционного цилиндра.

В частности, для данных, приведенных на рисунке 6.4, величина  $C_{\alpha_{2H}}^{0}$ составляет 17 % (об.). Заметим, что при использовании критерия времени тушения 10 ± 2 с, регламентированного стандартами [104, 171], величина МОК составляла бы около 45 % (об.). Это говорит о нецелесообразности в будущем использования указанного выше критерия для определения минимальных огнетушащих концентраций, т.к. это может привести к существенному завышению определяемой величины. В дальнейших экспериментах в качестве  $C_{o2H}^{0}$ , минимальной огнетушащей концентрации принимали величины вычисляемые методом наименьших квадратов с помощью аналитической аппроксимации (6.2)по экспериментальным характеризующим данным, зависимость  $\tau_{\text{туш}}$  от  $C_{\text{огн}}$ .

На рисунках 6.5 – 6.7 представлены результаты экспериментального определения огнетушащей концентрации зависимости исследованных фторированных флегматизаторов при их подаче в воздух от их содержания в горючее – смеси флегматизатор. Видно, что указанные зависимости характеризуются существенной нелинейностью, и этот факт подтверждает классического Ле-Шателье невыполнение правила для огнетушащих концентраций [170]. Обращают на себя внимание высокие значения огнетушащих концентраций фторированных агентов при их подаче в водород (до 60 % (об.) в случае CHF<sub>3</sub>).



Рисунок 6.5 – Зависимость огнетушащей концентрации трифторметана CHF<sub>3</sub> при подаче в воздух от его содержания в смеси с водородом: *1* – эксперимент; 2 – расчет по методике раздела 8.2



Рисунок 6.6 – Зависимость огнетушащей концентрации пентафторэтана C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> при подаче в воздух от его содержания в смеси с водородом: *1* – эксперимент; 2 – расчет по методике раздела 8.2



Рисунок 6.7 – Зависимость огнетушащей концентрации перфторбутана C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> при подаче в воздух от его содержания в смеси с водородом: *1* – эксперимент; 2 – расчет по методике раздела 8.2

Значения огнетушащих концентраций при подаче флегматизаторов в водород оказываются существенно выше, чем это следует из формулы, полученной в разделе 8.2 настоящей работы в предположении, что огнетушащий агент не обладает химическим влиянием на процессы горения.

Обращает на себя внимание существенное превышение в большинстве случаев содержанием флегматизирующего газа, измеренным экспериментально, величины, рассчитанной по методике раздела 8.2. Этот результат качественно отличается от полученного в разделе 6.1 настоящей работы для случая, когда горючим газом был метан и наблюдалось удовлетворительное согласие расчета по методике раздела 8.2 с экспериментом.

Вероятная причина этого состоит в следующем. Для водорода фторированные агенты по сути играют роль дополнительного окислителя, в связи с чем огнетушащая концентрация при подаче флегматизатора только в поток горючего может достигать 60 % (об.) (рисунок 6.6). Ранее роль фторированных
углеводородов как дополнительных окислителей при горении предварительно перемешанных водородовоздушных смесей была отмечена в главе 3 настоящей работы.

В главе 3 настоящей работы выявлена двойственная роль фторированных углеводородов как ингибиторов и промоторов горения газовых смесей. При этом ингибирующее влияние фторированных углеводородов имеет особенности, отмеченные в работах [49, 140, 142], и детально описанные в главе 3 настоящей работы.

Исходя из указанных особенностей, в отсутствии регенерации ингибитора ингибирующая эффективность достаточно высокая фторзамещенных углеводородов обусловлена как реакциями самих агентов, так и молекул и радикалов, образующихся в процессе этих реакций, с радикалами Н, О и ОН. При этом чем крупнее молекула фторированного ингибитора, тем больший набор промежуточных фторированных молекул радикалов может реагировать с активными центрами, ведущими процесс горения (в нашем случае с частицами Н, О и ОН) эффективность агента. Указанный вывод подтверждается полученными в настоящей работе экспериментальными данными (рисунки 6.5 - 6.7). Так, например, минимальные огнетушащие концентрации CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> при их подаче в поток воздуха составляют 16,0, 12,5 и 6,0 % (об.) соответственно, т.е. чем фторированного ингибитора, крупнее молекула тем ниже минимальная концентрация. Аналогичным образом огнетушащая изменяется величина минимальной огнетушащей концентрации при подаче фторированного агента в поток горючего (значения МОК в этом случае составляют 60, 38, и 15 % (об.) для CHF<sub>3</sub>,  $C_2$ HF<sub>5</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> соответственно).

Представляет интерес более подробно проанализировать хотя бы качественно существенное превышение величинами огнетушащих концентраций при подаче фторированного агента в поток горючего значений, рассчитанных по методике раздела 8.2. Как отмечено выше, это вызвано, вероятно, ролью фторированных углеводородов как окислителей при превращении водорода во фронте пламени, что может быть объяснено протеканием брутто- реакций (3.XVII) – (3.XIX).

Эти реакции сопровождаются значительными тепловыми эффектами, что может качественно объяснить описанное выше поведение огнетушащих концентраций. Заметим также, что величины адиабатических температур при реализации указанных реакций для соответствующих стехиометрических смесей при постоянном давлении составляют 1050, 1000 и 1020 К соответственно.

Другой возможной причиной существенного превышения концентрацией фторированного углеводорода, подаваемого с потоком горючего, над величиной, рассчитанной по методике раздела 8.2 величины, является различное влияние ингибитора при его подаче в горючее и окислитель. При подаче фторированного углеводорода в поток окислителя ингибируются реакции, протекающие при диффузии активных центров (в основном атомов Н) в окислительной среде (в частности, реакция разветвления  $H + O_2 = OH + O$ , играющая основную роль при горении водорода). При подаче фторированного углеводорода в поток горючего указанный фторированный агент не приводит к ингибированию реакций горения, т.к. в потоке горючего отсутствует кислород. Более того, наличие фторированного углеводорода в потоке горючего обусловливает протекание реакций (3.XVII) -(3.XIX), приводящих к дополнительному по сравнению с окислением водорода воздухом тепловыделению. Указанные выше реакции окисления (3.XVII) -(3.XIX) в потоке воздуха существенно менее значимы из-за наличия во фронте пламени со стороны окислительной среды кислорода, являющегося более эффективным окислителем фторированными водорода ПО сравнению с эффективность углеводородами. Более высокая кислорода воздуха подтверждается тем обстоятельством, что воздух в отличие от фторированных углеводородов способен как образовывать горючие смеси с водородом, так и поддерживать диффузионное горение Н<sub>2</sub>.

Представляет интерес сопоставить представленные на рисунках 6.5 – 6.7 данные с результатами, полученными в разделе 6.2 настоящей работы для случая диффузионного горения метана в воздухе. В разделе 6.2 также обнаружено, что

экспериментально измеренные огнетушащие концентрации фторированных углеводородов при их подаче в поток горючего несколько превышают значения, рассчитанные по методике раздела 8.2, хотя степень этого превышения невелика по сравнению со случаем горения водорода. Связано это, вероятно, с тем, что окисление метана фторированными углеводородами в реакциях (3.XX) – (3.XXII) более затруднено по сравнению с водородом. Этот вопрос на примере горения водорода и метана в воздухе подробно рассмотрен в работе [41] и разделе 8.1 настоящей работы, в результате чего было выявлено, что относительная затрудненность окисления метана по сравнению с водородом во фронте пламени обусловлена эффектом самоингибирования. В случае окисления фторированными углеводородами для активного протекания указанного процесса необходимо предварительное превращение метана с образованием радикалов H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и т.п., без которого брутто- реакции (3.XX) – (3.XXII) вряд ли будут протекать с заметной скоростью при температурах 900 – 1000 К (указанные температуры согласно данным главы 3 настоящей работы могут реализоваться при протекании реакций (3.XX) – (3.XXII)). Аналогичные реакции водорода (3.XVII) – (3.XIX) могут протекать без каких- либо предварительных химических превращений. С этой точки зрения оказываются понятными результаты раздела 6.2 настоящей работы по гашению диффузионного пламени метана при одновременной подаче химически инертного агента (азота) в потоки горючего (метана) и окислителя (воздуха).

Эксперименты по определению огнетушащих концентраций азота, подаваемого с воздухом и водородом, показали следующее. Огнетушащую концентрацию N<sub>2</sub> при подаче в воздух определить не удалось. При подаче чистого азота время тушения составило 291 с, при подаче состава 96 % N<sub>2</sub> + 4 % воздух тушение не наступало вплоть до времени воздействия на факел, равного 20 мин. Вероятно, это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, значительной величиной огнетушащей концентрации азота, подаваемого с воздухом  $C_{oren}^{e}$ , которая, по оценкам с помощью формулы, полученной в разделе 8.2 настоящей работы, и значения  $C_{oren}^{e} = 88$  % (об.), определенного в [161] для низких скоростей истечения горючего, составляет 75 % (об.). При этом предельное содержание кислорода в окислительной среде воздух – азот по отношению к диффузионному факелу водорода составляет около 5 % (об.). Во- вторых, при столь малом предельном содержании кислорода существенными, вероятно, оказываются неоднородности распределения концентраций огнетушащего газа в объеме реакционного цилиндра, в результате чего горение факела оказывается возможным в силу наличия вблизи горелки локальных пространственных областей с концентрацией О<sub>2</sub> более 5 % (об.).

Выводы к главе 6.

1) Проведено экспериментальное определение огнетушащих концентраций газовых средств тушения (CHF<sub>3</sub>,  $C_2$ HF<sub>5</sub>,  $C_4$ F<sub>10</sub>) по отношению к факелам водорода и метана в воздухе при их одновременной подаче в горючее и окислитель.

2) Обнаружено существенное превышение предельным содержанием флегматизирующего газа при его подаче в горючее над рассчитанными аналитически по обобщенному правилу Ле- Шателье в случае водородного факела. В то же время указанное обобщенное правило Ле- Шателье удовлетворительно описывает экспериментальные данные для факела метана в воздухе с добавками тех же фторированных агентов.

3) Найдено, что стандартная методика определения минимальных огнетушащих концентраций, использующая критерий времени тушения 10 ± 2 с, дает существенное завышение минимальной огнетушащей концентрации по отношению к факелу водорода в воздухе.

### ГЛАВА 7 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАЖИГАНИЯ ГОРЮЧИХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ИСКРАМИ УДАРА И ТРЕНИЯ

## 7.1 Описание методики оценки возможности зажигания горючих парогазовых смесей искрами удара и трения

В главе 1 настоящей работы показано, что искры удара и трения при соударении частей оборудования и инструментов (раскаленные частицы, называемые фрикционными искрами) могут с высокой вероятностью вызвать воспламенение горючих парогазовых смесей [177-180]. Указанные частицы могут разогреваться до температуры видимого свечения, что определяется как свойствами конструкционных материалов, из которых изготовлены оборудование и инструменты, так и от свойств парогазовой среды.

Настоящий раздел работы посвящен разработке методики оценки возможности зажигания горючих парогазовых смесей искрами удара и трения при соударении деталей и инструментов, изготовленных из различных конструкционных материалов. При этом использована методика [184] с учетом работ [181-183,185,186].

Схема установки для исследования зажигающей способности искр удара и трения приведена на рисунке 7.1.

Основой установки является замкнутый реакционный сосуд (1) цилиндрической формы, расположенный вертикально и имеющий внутренний диаметр 380 мм и высоту 800 мм (объем ≈ 90 л). Сосуд изготовлен из стали. Сосуд с верхней стороны имеет прозрачную крышку (7) круглой формы диаметром 160 мм. Исследуемый образец (6) конструкционного материала крепится на держателе (5). Плотный контакт с диском (9) достигается с помощью прижимного

механизма (4). Диск вращается электродвигателем (3) путем передачи вращающего момента посредством передаточного механизма (2). Парогазовая смесь приготавливается непосредственно в предварительно отвакууумированном реакционном сосуде по парциальным давлениям с помощью вакуумметра (12). Откачка сосуда производится вакуумным насосом (13). Зажигание парогазовой смеси искрами удара и трения регистрируется с помощью манометра (11) и визуально. Если при воздействии фрикционных искр смесь не воспламеняется в течение времени проведения опыта, производится контрольное зажигание путем пережигания нихромовой проволочки, расположенной на свече (8) при подаче на нее напряжения 42 В.



Рисунок 7.1 – Схема установки по исследованию зажигающей способности искр удара и трения:

1 – реакционный сосуд; 2 – передаточный механизм; 3 – электродвигатель; 4 – прижимной механизм; 5 – держатель; 6 – исследуемый образец;

7 – крышка; 8 – свеча; 9 – исследуемый образец в виде диска с вырезанными

сегментами; 10 – понижающий трансформатор; 11 – манометр;

12 – вакуумметр; 13 – вакуумный насос; 14 – вентиль;

15 – баллон с горючим газом

При проведении опытов с диском, имеющим форму окружности, зажигания газовой смеси даже в случае водорода не обнаружено. В связи с этим на диске были вырезаны сегменты, обеспечивающий взаимодействие диска с испытуемым образцом в виде ударов и трения.

Образец исследуемого материала имел форму пластины с размерами 140×25×7 мм. Вращающийся диск имел диаметр 100 мм и толщину 10 мм. С четырех сторон с диска срезан сектор с основанием 40 мм.

Исследуемый образец и вращающийся диск (далее по тексту – испытываемая пара) закрепляли в реакционном сосуде с необходимой силой (20 H) прижатия исследуемого образца к диску. Вакуумировали реакционный сосуд до остаточного давления не более 0,5 кПа. По парциальным давлениям составляли горючую газовую смесь. Инициируют вращение диска и регистрируют время  $t_3$  до момента зажигания газовой смеси, которое регистрируют визуально и по показаниям манометра. Если парогазовая смесь не зажигается в течение 1 мин вращения диска, фиксируют отсутствие зажигания и инициируют контрольный источник зажигания. Для каждого состава горючей смеси опыт повторяют не менее 2–5 раз и вычисляют среднее время задержки зажигания  $t_{cp3}$ . Находят число соударений в единицу времени N по формуле:

$$N = 2nk,\tag{7.1}$$

где n – число оборотов диска в единицу времени, с<sup>-1</sup>;

k – число сегментов на диске, обусловливающих ударное соприкосновение образцов (k = 4).

Коэффициент «2» учитывает наличие двух углов на каждом сегменте диска.

Вычисляют вероятность зажигания *Р* для испытываемой пары конструкционных материалов по формуле:

$$P = 1/(t_{cp3}N). (7.2)$$

На рисунке 7.2 приведена зависимость частоты вращения диска от массы груза, осуществляющего прижатие образцов. При массе груза 2000 г, использованной в дальнейших экспериментах, частота вращения составляла около 7000 об/мин, что и было использовано при обработке результатов опытов.



Рисунок 7.2 – Зависимость частоты вращения диска от массы груза, осуществляющего прижатие образцов

#### 7.2 Изучение зажигающей способности фрикционных искр

Эксперименты проводили с использованием таких горючих газов и паров, как водород, метан, пары бензина АИ-92, ацетилен и пары СУГ. В качестве конструкционных материалов исследовали сталь малоуглеродистую, сталь углеродистую термообработанную, сталь малоуглеродистую корродированную, алюминий, сталь хромистую, сталь нержавеющую, латунь в различных сочетаниях. При этом воспламенения удалось достичь только в случаях водорода и ацетилена.

Наиболее характерные экспериментальные данные представлены на рисунках 7.3 и 7.4.

В работах [64, 65] было отмечено, что основным параметром, способность определяющим зажигающую фрикционных искр, является температура поверхности образцов при их трении или соударении. Эта температура зависит от вида соударяющихся или трущихся материалов, размерами и формой образцов, скоростью вращения и силой прижатия.



Рисунок 7.3 – Вероятность воспламенения смесей H<sub>2</sub> – воздух при различных [H<sub>2</sub>] для образцов, изготовленных из стали малоуглеродистой и стали высокоуглеродистой термообработанной



Рисунок 7.4 – Вероятность воспламенения смесей C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – воздух при различных [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] для образцов, изготовленных из малоуглеродистой стали

Согласно [121], для воспламенения парогазовых смесей необходимо создать в очаг, размер которого близок к толщине ламинарного фронта пламени (δ). Температура в этом очаге должна быть не ниже температуры пламени. Величина δ обратно пропорциональная нормальной скорости горения парогазовой смеси S<sub>u</sub>  $(S_u \sim 1/\delta)$ . Величины  $S_u$  для водорода и ацетилена существенно превышают соответствующие значения для метана, паров бензина и СУГ [147]. Этим можно качественно объяснить возможность воспламенения в случае H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и отсутствие воспламенения для прочих изученных в настоящей работе газов и Воспламеняющая способность фрикционных паров. искр не связана co стандартной температурой самовоспламенения  $t_{cBC}$ . Действительно, среди изученных веществ наименьшее значение *t*<sub>свс</sub> наблюдается для паров бензина (не воспламеняется фрикционными искрами) и наибольшая для H<sub>2</sub> (наиболее легковоспламеняемый газ) [147]. Отсутствие корреляции между t<sub>свс</sub> и зажигающей способностью фрикционных искр отмечено в работе [64].

Как следует из данных, представленных на рисунке 7.3, максимум вероятности воспламенения имеет место для бедных смесей с [H<sub>2</sub>] = 11 – 12 % (об.). Эти данные аналогичны результатам [64–66]. Наблюдаемый эффект вызван реакциями кислорода нагретыми твердыми поверхностями, в результате чего величина [O<sub>2</sub>] вблизи указанной поверхности уменьшается [65]. Для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> максимум вероятности воспламенения наблюдается для [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] = 10-12 % (об.) (т.е. не для бедных, а для богатых смесей (рисунок 7.4). Это обусловлено, вероятно, экзотермическими химическими реакциями сажеобразования, типичными для горения богатых смесей C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – воздух.

В соответствии с вышесказанным воспламенение газовых смесей происходит от твердой поверхности, разогретой от удара и трения. Для этого необходимо создать высокотемпературный очаг, имеющий характерный размер, сравнимый с толщиной фронта ламинарного пламени. Качественно близкое явление происходит при воспламенении газовых смесей электрическим разрядом [121]. Поэтому можно высказать гипотезу о наличии взаимосвязи между воспламеняющей способностью искр удара и трения и минимальной энергией зажигания.

На основе выполненного анализа можно сделать заключение, что искробезопасность того или иного конструкционного материала связана с тем, с каким другим материалом может происходить соударение и трение и по отношению к какой парогазовой смеси оценивается возможность воспламенения искрами удара и трения. При этом минимальная энергия зажигания газов и паров может быть использована как сравнительный параметр.

Для практического применения предложенной методики следует определить предельную величину вероятности воспламенения, при которой можно говорить об искробезопасности конструкционных материалов. На основе экспертных учетом результатов настоящих оценок с исследований И опубликованных в литературе представляется допустимым выбрать величину 10<sup>-4</sup> в качестве критерия искробезопасности. Однако из-за ограниченности энергетических параметров установки с точки зрения энергии, выделявшейся при соударении (это особенность любой экспериментальной установки такого рода), на практике могут иметь место более высокие энергии соударения. При этом даже материалы, обладающие низкой искрообразующей способностью, могут в какихто гипотетических случаях приводить к воспламенению газовых смесей. Этот факт надо иметь в виду при практическом использовании результатов испытаний по предложенной методике.

### ГЛАВА 8 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ СРЕД СЛОЖНОГО СОСТАВА

Теоретическое исследование особенностей процессов воспламенения и горения газовых сред сложного состава, которому посвящена настоящая глава работы, позволяет лучше понять особенности этих явлений для обоснованного применения способов снижения пожаровзрывоопасности технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли. В первую очередь материалы настоящей главы позволяют обосновать методы расчета концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей сложного состава, которые вошли метолическое пособие «Расчет концентрационных R пределов распространения пламени парогазовых смесей сложного состава» [411] и межгосударственный стандарт ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [412].

### 8.1 Аналитическое исследование проявления эффекта самоингибирования в формировании концентрационных пределов распространения пламени

Ламинарное распространение пламени – один из фундаментальных режимов газофазного горения – представляет собой по существу послойное воспламенение горючей смеси. По общепринятым до недавнего времени представлениям это воспламенение вызвано только положительной обратной связью скорости реакции и температуры [187 – 189]. Такой подход к объяснению распространения пламени, нередко встречающийся и в настоящее время [190], не позволяет объяснить большое число важных закономерностей.

Как известно, концентрационная область распространения пламени в смесях водорода с воздухом, лежащая в интервале от 5 до 75 % (об.) по содержанию Н<sub>2</sub>, намного шире соответствующих областей для углеводородов, несмотря на значительно большие мольные теплоты сгорания последних [20, 135]. Более того, примеси углеводородов промотируют горение оксида углерода и, несмотря на свою горючесть, тормозят горение водорода [191, 192]. Очевидно, что эти закономерности не укладываются в традиционные до недавнего времени представления о горении газов при атмосферном давлении как результат только лавинообразного накопления тепла в реакционной смеси. В качестве мотивировки отрицания роли цепной лавины утверждалось, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, в то время как зависимость скорости реакции от концентрации реагентов является лишь степенной функцией [188, 189]. В работах [86, 193], однако, было показано, что с повышением температуры роль цепной лавины в горении не уменьшается, а, наоборот, возрастает. Вызвано это ростом концентрации активных промежуточных частиц во времени и усилением темпа этого роста вследствие разогрева реакционной смеси.

Настоящий раздел посвящен изучению одного из неизвестных до недавнего времени факторов, во многом определяющих закономерности горения углеводородов, а именно самоингибирования воспламенения и горения, т.е. торможения реакции при участии тех или иных компонентов самой реакционной системы.

Ингибирование распространения пламени в смесях водорода с воздухом малыми добавками проявляется как в сужении концентрационной области распространения пламени, так и в снижении интенсивности горения [20, 189, 190]. Тормозящее реакцию влияние добавок углеводородов, проявляющееся также в предотвращении самовоспламенения указанных смесей, вызвано реакциями замены носителей реакционных цепей окисления водорода – атомов Н – на углеводородные радикалы:

$$\mathbf{H} + \mathbf{R}\mathbf{H} = \mathbf{H}_2 + \mathbf{R},\tag{8.1}$$

которые значительно меньше способны в своих реакциях регенерировать такие промежуточные активные частицы, как атомы водорода, кислорода И гидроксильные радикалы, осуществляющие быстрое разветвление реакционных цепей [191, 192]. Реакция (8.I), выступающая, таким образом, в качестве обрыва цепей, конкурирует с реакцией размножения свободных реакционных валентностей, определяющей разветвление цепей:

$$H + O_2 = OH + O. \tag{8.II}$$

Константа скорости реакций (8.I) значительно больше, чем константа скорости реакции (8.II). Это один из основных факторов, обуславливающих тормозящее действие примесей углеводородов и других органических соединений на горение водорода.

Известно, что атомы H, O и радикалы OH являются носителями цепей также в процессах горения углеводородов, причем реакция (8.II) является основной реакцией разветвления цепей также в этих процессах горения. Другим каналом размножения свободных валентностей является реакция:

$$\mathbf{R} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{R}\mathbf{O} + \mathbf{O}. \tag{8.III}$$

В силу большей энергии активации (около 85 кДж/моль) [194] константа скорости этой реакции значительно меньше константы скорости реакции (8.II). Кроме того, образующиеся в реакции (8.III) радикалы RO значительно менее активны по сравнению с радикалами H, OH, O. В итоге скорость разветвления реакционных цепей в процессах горения углеводородов оказывается существенно

ниже, чем в процессе горения водорода. В этом состоит одна из основных причин более высокой взрывоопасности водорода по сравнению с углеводородами [41].

Однако есть еще один важный фактор, определяющий меньшую взрывоопасность углеводородов. Из сказанного выше о замене атомарного водорода на малоактивный радикал R в реакции (8.I) и об участии атомарного водорода в разветвлении при горении углеводородов следует, что реакция (8.I) должна выступать в качестве обрыва цепей также при горении этих соединений. Таким образом, в процессах горения углеводородов горючее, участвуя в развитии реакционных цепей, тем самым участвует также в их обрыве.

В горении водорода обрыв реакционных цепей определяется реакцией:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M,$$
 (8.IV)

поскольку радикалы HO<sub>2</sub> частично погибают на поверхности реакционной камеры или рекомбинируют между собой, Другая же их часть вступает в реакции:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H;$$
 (8.V)

$$HO_2 + H = H_2 + O_2;$$
 (8.VI)

$$HO_2 + OH = H_2O + O_2. \tag{8.VII}$$

Как это показано в работе [41], критическое условие распространения пламени и зависимость пределов самовоспламенения от содержания и характера примесей определяются условием цепного воспламенения:

$$2k_2[O_2] = k_4[O_2][M]\beta, \tag{8.1}$$

где  $\beta$  – доля радикалов HO<sub>2</sub>, вступивших в реакции обрыва цепей.

В процессах горения углеводородов наряду с обрывом цепей по реакции (8.IV) протекает также реакция обрыва (8.I), которая является стадией самоингибирования и, таким образом, суммарная скорость обрыва оказывается больше, чем при горении водорода. Условие воспламенения смеси на границе предпламенной зоны и зоны реакции (т.е. зоны, где реакция идет в режиме цепнотеплового взрыва) в этом случае можно представить в виде:

$$2k_{p \to \varphi \varphi}[O_2] = k_4[O_2][M]\beta_1 + k_1[RH], \qquad (8.2)$$

где  $k_{p \to \phi \phi}$  – эффективная константа скорости разветвления, которая как было показано выше, меньше константы скорости разветвления, относящейся к горению водорода;

 $\beta_1$  — доля радикалов HO<sub>2</sub>, приводящих к обрыву ( $\beta_1$  обычно превышает  $\beta$ , поскольку в данной смеси концентрация H<sub>2</sub> невелика, а в реакции (8.I), в отличие от реакции (8.V), образуется не атомарный водород, а значительно менее активный радикал R).

Таким образом, условие (8.2) может выполняться при более высоких температурах, чем условие (8.1), относящееся к горению водорода. Проявляется это, как известно, в том, что несмотря на значительно большие мольные теплоты сгорания углеводородов по сравнению с мольной теплотой сгорания водорода, концентрационные области распространения пламени и детонации смесей углеводородов с воздухом значительно уже по сравнению с соответствующими областями водородовоздушных смесей [41].

В рассмотренных выше примерах последствия самоингибирования качественно аналогичны тем, которые вызваны меньшей эффективной константой скорости разветвления цепей при горении углеводородов по сравнению с константой скорости реакции (8.II).

В настоящем разделе работы рассматривается обнаруженная другая закономерность, вызванная самоторможением, которую можно рассматривать как специфическую, присущую только участию горючего в обрыве цепей. Как известно, концентрационная область распространения пламени в газовых смесях вида горючее-воздух-разбавитель в координатах  $C_f$  (концентрация горючего) –  $C_d$  (концентрация разбавителя) представляет собой характерный полуостров, ограниченный кривой флегматизации [20, 135, 189].

Предварительный анализ указанных кривых позволяет сделать вывод, что в отсутствие разбавителя (смеси горючее- воздух) предельная концентрация кислорода в верхнепредельной смеси (верхние ветви кривых) оказывается заметно выше, чем для смеси вблизи точки флегматизации, даже в случае галоидсодержащих агентов (рисунок 8.1 – здесь и далее под относительной концентрацией ингибитора понимается отношение его содержание в заданной смеси к концентрации в точке флегматизации). Тем самым имеет место парадоксальный на первый взгляд факт – при добавлении в богатую смесь горючего с воздухом разбавителя ее способность к распространению пламени, связанная с критической концентрацией кислорода, возрастает (пламя способно распространяться по смесям с более низким содержанием кислорода). На это можно возразить тем, что часть горючего замещается негорючим разбавителем, и для распространения пламени требуется меньшее количество кислорода. Однако, как кривые для критической концентрации кислорода С<sub>0,</sub> (рисунок 8.1), так и кривые для критического значения коэффициента избытка горючего фкр (рисунок 8.2), который характеризует соотношение горючего и воздуха на пределе горения, ведут себя по-разному для различных разбавителей, т.е. только эффектом разбавления невозможно объяснить указанное поведение кривых. Данная закономерность требует своего изучения.

Кроме того, представляет интерес исследовать зависимость величин  $C_{o_2}^{\kappa p}$  и  $\phi_{\kappa p}$  от концентрации разбавителей для горючих различных химических классов, а также рассмотреть вопрос, чем же обусловлен характер поведения указанных выше кривых. Аналитическому решению этой задачи на примере горения метана и водорода посвящен настоящий раздел.

#### 8.1.1 Методика и результаты анализа

Анализировались экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени для верхних ветвей кривых флегматизации смесей горючее – воздух – разбавитель, опубликованные в работах [20, 113 - 115]. Выбор объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что для верхних ветвей кривых флегматизации (богатые смеси) характерны существенно более широкая номенклатура и более высокие концентрации продуктов неполного превращения углеводородного горючего, которые в соответствии с описанными выше теоретическими представлениями могут играть роль, аналогичную ингибирующему компоненту (например, в случае углеводородного горючего).

В результате анализа верхних ветвей кривых флегматизации вычислялись φ<sub>СОкр</sub> (φ<sub>СОкр</sub> – коэффициент избытка  $C_{\Omega_{\alpha}}^{\kappa p}$ ,  $\phi_{\kappa p}$ , величины горючего В верхнепредельной смеси отношению К стехиометрической ПО смеси, относительно сгорания до СО и H<sub>2</sub>O). Необходимость учета величины  $\varphi_{COkp}$  при нашем анализе обусловлена кинетическими особенностями горения газовых смесей органических соединений с воздухом, заключающимися в двухстадийном характере этого процесса. В соответствии с развитыми в работах [117, 118, 196, 197] представлениями концентрационные пределы распространения пламени в заданной газовоздушной смеси определяются как химической кинетикой горения, так и теплопотерями из фронта пламени. Состав исходной смеси должен быть таков, чтобы пламя было способно генерировать радикалы со скоростью, достаточной для превращения всего исходного горючего или окислителя в предпламенной зоне. Реакция в пламени осуществляется в две стадии, в первой из которых, протекающей в предпламенной зоне, исходное горючее под действием радикалов Н, ОН, О через серию промежуточных продуктов превращается в оксид углерода CO, который во второй стадии окисляется до CO<sub>2</sub>. При этом состав и температура смеси в конце первой стадии определяют, в каком режиме

будет протекать вторая стадия (в режиме цепно-теплового взрыва – в этом случае имеет место распространение пламени, или в режиме медленного окисления – в этом случае распространение пламени невозможно).

Расчеты величин  $C_{O_2}^{\mbox{\tiny kp}}$ ,  $\phi_{\mbox{\tiny Kp}}$ ,  $\phi_{\mbox{\tiny COkp}}$  проводили по следующим формулам:

$$C_{\Omega_{a}}^{\text{kp}} = (100 - C_{f} - C_{d})(C_{\Omega_{a}}^{0}/100);$$

$$\varphi_{\kappa p} = (C_{\rm f}/C_{\rm O_2}^{\kappa p})/(C_{\rm f}/C_{\rm O_2})_{\rm ST};$$

$$\varphi_{\rm COKP} = (C_{\rm f}/C_{\rm O_2}^{\rm KP})/(C_{\rm f}/C_{\rm O_2})_{\rm STCO},$$

где  $C_{\rm f}$ ,  $C_{\rm d}$  – концентрации горючего и разбавителя в исследуемой смеси, %(об.);

С<sup>0</sup><sub>02</sub> – концентрация кислорода в воздухе, равная 20,6 %(об.);

 $(C_{\rm f}/C_{\rm O_2})_{\rm ST}$ ,  $(C_{\rm f}/C_{\rm O_2})_{\rm STCO}$  – отношения концентраций горючего и кислорода в стехиометрической смеси и смеси, стехиометрической относительно сгорания до СО и H<sub>2</sub>O.

Величины  $(C_{\rm f}/C_{\rm o_2})_{\rm ST}$  и  $(C_{\rm f}/C_{\rm o_2})_{\rm STCO}$  в свою очередь вычисляются по формулам:

$$(C_{\rm f}/C_{\rm o_2})_{\rm ST} = C_{\rm ST}/(100 - C_{\rm ST})(C_{\rm o_2}^0/100);$$

$$(C_{\rm f}/C_{\rm o_2})_{\rm STCO} = C_{\rm STCO}/(100 - C_{\rm STCO})(C_{\rm o_2}^0/100);$$

$$C_{\rm ST} = 100/[1 + (100/C_{o_2}^0)\beta];$$

$$C_{\text{STCO}} = 100/[1 + (100/C_{o_2}^0)\beta_{\text{CO}}];$$

 $\beta = n_{\rm C} + n_{\rm H}/4 - n_{\rm O}/2;$ 

$$\beta_{\rm CO} = n_{\rm C}/2 + n_{\rm H}/4 - n_{\rm O}/2,$$

где  $C_{ST}$ ,  $C_{STCO}$  – концентрация горючего в стехиометрической смеси и смеси, стехиометрической относительно сгорания до СО и H<sub>2</sub>O, %(об.);

β, β<sub>CO</sub> –стехиометрические коэффициенты кислорода в реакции сгорания до CO<sub>2</sub>,
 H<sub>2</sub>O и CO, H<sub>2</sub>O соответственно;

n<sub>C</sub>, n<sub>H</sub>, n<sub>O</sub> – число атомов C, H, O в молекуле горючего (для простоты рассматриваем только случай горючих, состоящих из атомов C, H, O).

Зависимость параметров  $C_{O_2}^{\kappa p}$ ,  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{CO\kappa p}$  от содержания разбавителя оценивали с помощью величины относительной концентрации флегматизатора  $C_{rel} = C_d/C_{di}$ , где  $C_{di}$  – содержание разбавителя в точке флегматизации, соответствующей мысу кривой флегматизации. Для водорода величину  $\phi_{CO}$  не вычисляли.

Типичные результаты расчетов представлены на рисунках 8.1 – 8.6 для смесей метан – воздух – разбавитель (рисунки 8.1 – 8.3 – для случая разбавления галоидоуглеводородами, рисунки 8.4 – 8.6 – для случая разбавления химически инертными флегматизаторами). Кривые на рисунках 8.1 – 8.6 и далее не содержат экспериментальных точек и представляют собой результаты обработки кривых флегматизации, полученных авторами этих кривых путем осреднения экспериментальных данных по концентрационным пределам распространения пламени.

В случае галоидосодержащих флегматизаторов обращает на себя внимание уменьшение как критической концентрации кислорода  $C_{o_2}^{\kappa p}$  для горения метана (рисунки 8.1 – 8.3), так и величин  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{CO\kappa p}$  с ростом содержания разбавителя в горючей смеси (для большинства разбавителей). В то же время для такого флегматизатора, как C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I, имеет место, с одной стороны, максимум для

 $C_{O_2}^{\kappa p}$  (рисунок 8.1 а)), и, с другой стороны, довольно резкое падение значений  $\varphi_{\kappa p}$ ,  $\varphi_{CO\kappa p}$  в области  $C_{rel}$  от 0 до 0,1 (рисунки 8.2 а), 8.3 а)).

a)



Рисунок 8.1 – Зависимость предельной концентрации кислорода в смесях метан – воздух – флегматизатор от относительной концентрации флегматизатора (по данным [113, 195]). Флегматизаторы: а)  $1 - C_2F_5I$ ;  $2 - C_3F_7H$ ;  $3 - C_4F_{10}$ ;  $4 - C_4F_8$ ; 6)  $1 - C_2F_5H$ ;  $2 - C_2F_5CI$ ;  $3 - CF_3H$ ;  $4 - CF_2CIH$ 

Качественно аналогичная, но менее выраженная зависимость наблюдается для случая разбавления исходной горючей смеси перфторбутаном C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>.





Рисунок 8.2 – Зависимость предельного коэффициента избытка горючего в смесях метан – воздух – флегматизатор от относительной концентрации флегматизатора (по данным [113, 195]).

Флегматизаторы: a)  $1 - C_2F_5I$ ;  $2 - C_3F_7H$ ;  $3 - C_4F_{10}$ ;  $4 - C_4F_8$ ; б)  $1 - C_2F_5H$ ;  $2 - C_2F_5CI$ ;  $3 - CF_3H$ ;  $4 - CF_2CIH$  Для остальных галоидосодержащих агентов происходит достаточно плавное снижение величин  $C_{o_2}^{\kappa p}$ ,  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{CO\kappa p}$  с увеличением  $C_{rel}$ .



Рисунок 8.3 – Зависимость предельного эффективного коэффициента избытка горючего в смесях метан – воздух – ингибитор от относительной концентрации ингибитора (по данным [113, 195]). Флегматизаторы: а) 1 – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I; 2 – C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>H; 3 – C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>; 4 – C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>; 6) 1 – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H; 2 – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl; 3 – CF<sub>3</sub>H; 4 – CF<sub>2</sub>ClH



Рисунок 8.4 – Зависимость предельной концентрации кислорода в смесях метан – воздух – разбавитель от относительной концентрации разбавителя (по данным [20]). Разбавители: *1* – Не; *2* – N<sub>2</sub>; *3* – H<sub>2</sub>O; *4* – CO<sub>2</sub>; *5* – CCl<sub>4</sub>



Рисунок 8.5 – Зависимость предельного коэффициента избытка горючего в смесях метан – воздух – разбавитель от относительной концентрации разбавителя (по данным [20]). Разбавители: *1* – Не; *2* – N<sub>2</sub>; *3* – H<sub>2</sub>O; *4* – CO<sub>2</sub>; *5* – CCl<sub>4</sub>



Рисунок 8.6 – Зависимость предельного эффективного коэффициента избытка горючего в смесях метан – воздух – разбавитель от относительной концентрации разбавителя (по данным [20]).

Разбавители: 1 – Не; 2 – N<sub>2</sub>; 3 – H<sub>2</sub>O; 4 – CO<sub>2</sub>; 5 – CCl<sub>4</sub>



Рисунок 8.7 – Зависимость предельной концентрации кислорода в смесях водород – воздух – флегматизатор от относительной концентрации флегматизатора (по данным [113, 195]). Флегматизаторы:  $1 - C_2F_5H$ ;  $2 - CF_2ClH$ ;  $3 - C_2F_5Cl$ ;  $4 - CF_3H$ ;  $5 - C_2F_5I$ ;  $6 - C_4F_{10}$ ;  $7 - C_3F_7H$ 



Рисунок 8.8 – Зависимость предельного коэффициента избытка горючего в смесях водород – воздух – флегматизатор от относительной концентрации флегматизатора (по данным [113, 195]).

Флегматизаторы:  $1 - C_2F_5H$ ;  $2 - CF_2ClH$ ;  $3 - C_2F_5Cl$ ;  $4 - CF_3H$ ;  $5 - C_2F_5I$ ;  $6 - C_4F_{10}$ ;  $7 - C_3F_7H$ 



Рисунок 8.9 – Зависимость предельной концентрации кислорода в смесях водород – воздух – инертный разбавитель от относительной концентрации инертного разбавителя (по данным [20]). Разбавители: 1 – N<sub>2</sub>; 2 – CO<sub>2</sub>; 3 – H<sub>2</sub>O.



Рисунок 8.10 – Зависимость коэффициента избытка горючего в смесях водород – воздух – инертный разбавитель от относительной концентрации инертного разбавителя (по данным [20]). Разбавители: *1* – N<sub>2</sub>; *2* – CO<sub>2</sub>; *3* – H<sub>2</sub>O.

Несколько иной характер зависимостей  $C_{o_2}^{\kappa p}$ ,  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{CO \kappa p}$  от  $C_{rel}$  для горения метана наблюдается в случае инертных разбавителей (рисунки 8.4 – 8.6). Как и в случае галоидосодержащих флегматизаторов, наблюдается снижение указанных выше параметров с ростом относительной концентрации разбавителя. При этом зависимость  $C_{o_2}^{\kappa p}$  от  $C_{rel}$  близка к линейной, причем снижение критической концентрации кислорода весьма существенно (в случае разбавления гелием Сод уменьшается с 17,5 до 10 % (об.)) (рисунок 8.4). Обращает на себя внимание тот факт, что чем ниже мольная теплоемкость флегматизатора, тем выше средний угол наклона кривой к оси абсцисс. В то же время зависимость  $\phi_{\kappa p}$  и  $\phi_{CO\kappa p}$  от  $C_{rel}$ имеют качественный характер, отличающийся от представленных на рисунках 8.2, 8.3 зависимостей для случая разбавления метановоздушных смесей флегматизаторами (рисунки 8.5, 8.6), галоидосодержащими a именно: зависимость  $\phi_{\kappa p}$  и  $\phi_{CO\kappa p}$  от  $C_{rel}$  существенно более слабая в случае инертных разбавителей.

На рисунке 8.7 представлена зависимость критической концентрации кислорода от относительной концентрации ингибитора при горении смесей водород – воздух – галоидсодержащий разбавитель. Качественный характер этих зависимостей существенно отличается от аналогичных кривых для смесей метан - воздух - галоидсодержащий разбавитель (рисунок 8.1). Если для метана наблюдается, как правило, заметное снижение  $C_{O_2}^{^{kp}}$  с ростом  $C_{rel}$ , то в случае водорода С<sup>кр</sup><sub>О2</sub>, как правило, растет с увеличением относительной концентрации разбавителя. В то же время при добавлении в богатую горючую смесь галоидсодержащих ингибиторов (рисунок 8.8) величина критического коэффициента горючего резко падает с увеличением  $C_r$  со значения  $\approx 7$  до величины  $\approx 1$ , причем для наиболее сильного ингибитора (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I) это падение происходит наиболее быстро.

Иная наблюдается разбавления богатой картина для случая водородовоздушной смеси химически инертными агентами (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) (рисунки 8.9, 8.10). В отличии от галоидсодержащих ингибиторов (рисунок 8.8) в случае химически инертных агентов критическая концентрация кислорода весьма слабо зависит от относительной концентрации флегматизатора и составляет около 5 - 6 % (об.). Величина же критического коэффициента избытка горючего монотонно падает до весьма низких значений (около 0,4 – 0,5), характерных для бедных смесей, в то время как величина  $\phi_{\kappa p}$  для случая галоидсодержащих ингибиторов после быстрого падения при малых  $C_{rel}$  (до 0,3) изменяется относительно слабо, составляя величину около 1.0 (рисунок 8.8).

#### 8.1.2 Обсуждение результатов анализа

Качественная интерпретация полученных результатов может быть основана на представлениях об эффекте самоингибирования, описанном выше. Суть эффекта заключается в ингибировании реакций активных центров H, OH, O с молекулами O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> во фронте пламени метановоздушных смесей (в основном путем конкуренции реакции (8.I) с реакцией разветвления цепей (8.II)). Такая конкуренция не наблюдается для случая распространения пламени по водородовоздушной смеси (см. также [41]). Действительно, согласно [41], в присутствии молекул метана могут иметь место процессы:

$$\mathbf{H} + \mathbf{C}\mathbf{H}_4 = \mathbf{H}_2 + \mathbf{C}\mathbf{H}_3; \tag{8.VIII}$$

$$O+CH_4 = OH+CH_3; (8.IX)$$

$$OH+CH_4 = H_2O+CH_3, (8.X)$$

приводящие к замене активных центров H, O, OH на малоактивный радикал CH<sub>3</sub>. Реакция разветвления с участием этого радикала:

$$CH_3 + O_2 = CH_3O + O, \tag{8.XI}$$

обладает весьма высокой энергией активации (83 кДж/моль), в то время как аналогичная реакция атомарного водорода:

$$H+O_2 = OH+O, \tag{8.II}$$

имеет энергию активации 70 кДж/моль [194]. Хотя, как в реакции (8.XI), так и в реакции (8.II) происходит увеличение числа свободных валентностей, однако радикалы CH<sub>3</sub>O значительно менее активны в продолжении цепей по сравнению с радикалом OH, образующимся в реакции (8.II). В итоге эффективная величина константы скорости реакции разветвления при окислении CH<sub>4</sub> оказывается существенно ниже, чем соответствующая константа для процесса окисления H<sub>2</sub>.

Рассмотрим теперь, как протекает процесс горения богатых околопредельных метановоздушных смесей при добавлении флегматизатора. Качественный характер поведения кривых на рисунках 8.1 – 8.3 в существенной

степени зависит от вида флегматизатора и его ингибирующей эффективности. При этом в верхнепредельных смесях часть горючего (так называемого «самоингибитора») замещается на «внешний» галоидосодержащий ингибитор. Если ингибирующая эффективность «внешнего» агента оказывается выше, чем для исходного горючего (метана), то величина  $C_{o_2}^{sp}$  растет, а  $\varphi_{kp}$ ,  $\varphi_{COkp}$  быстро падают с ростом  $C_{rel}$  при малых относительных концентрациях ингибиторов (т.е. в той области  $C_{rel}$ , где наблюдается рост  $C_{o_2}^{sp}$  – рисунок 8.1 а)). Для остальных галоидосодержащих флегматизаторов величины  $C_{o_2}^{sp}$ ,  $\varphi_{kp}$ ,  $\varphi_{COkp}$ , как правило, почти монотонно падают с ростом  $C_{rel}$ .Причиной этого является, вероятно, тот факт, что «самоингибитор» (избыточное горючее CH<sub>4</sub>) оказывается более эффективным, чем «внешние» ингибиторы (за исключением C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>).

Качественно иной характер зависимости величин  $C_{O_2}^{sp}$ ,  $\phi_{Kp}$ ,  $\phi_{COKp}$  от  $C_{rel}$  имеет место при разбавлении метановоздушных смесей химически инертными флегматизаторами (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) (рисунки 8.4 – 8.6). Видно, что значения  $C_{O_2}^{\kappa p}$ существенно уменьшаются с ростом  $C_{rel}$  (рисунок 8.4), а значения  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{CO\kappa p}$ изменяются слабо (рисунки 8.5, 8.6). Средние углы наклона кривых к оси абсцисс на рисунке 8.4 приблизительно коррелируют с мольными теплоемкостями флегматизаторов (чем ниже мольная теплоемкость, тем выше угол наклона). Данная закономерность также подтверждает высказанный выше тезис о том, что чем выше способность «самоингибитора» влиять на  $C_{O_2}^{\kappa p}$  по сравнению с «внешним» разбавителем (в случае химически инертных агентов эффективность определяется мольной теплоемкостью), тем сильнее изменяется критическая концентрация кислорода и слабее величины  $\phi_{\kappa p}$ ,  $\phi_{COKD}$ с увеличением концентрации флегматизатора (эффект самоингибирования относительной превалирует над действием «внешнего» агента).

В случае горения водородовоздушных смесей эффект самоингибирования отсутствует в силу того, что в реакциях, аналогичных процессам (8.VIII) – (8.X) (в которых реагент CH<sub>4</sub> заменен на H<sub>2</sub>), вместо малоактивных радикалов CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>O образуется атомарный водород и гидрокислый радикал. Это отражается и

на зависимостях  $C_{O_2}^{sp}$  и  $\varphi_{\kappa p}$  от  $C_{rel}$  (рисунки 8.7 – 8.10). При флегматизации водородовоздушных смесей галоидсодержащими ингибиторами величина критической концентрации кислорода, как правило, монотонно возрастает с увеличением  $C_{rel}$  (рисунок 8.7). Исключение составляет кривая 5 для  $C_2F_5I$ , который является одним из наиболее сильных ингибиторов горения. Однако с увеличением концентрации  $C_2F_5I$  выше  $C_{rel} \approx 0,2$  наблюдается существенное уменьшение  $C_{O_2}^{sp}$ , т.е. флегматизирующая способность агента падает. Повидимому, это связано с дополнительным тепловыделением в реакциях перфторэтилена  $C_2F_4$  (горючий газ), образующегося при взаимодействии  $C_2F_5I$  с активными центрами, например, в процессах:

 $C_2F_5I+H = C_2F_5+HI,$ 

 $C_2F_5+H=C_2F_4+HF.$ 

Аналогичным образом отсутствием эффекта самоингибирования в водородовоздушных смесях объясняется и зависимость на рисунках 8.8, где на величину критического коэффициента избытка горючего оказывает влияние лишь «внешний» ингибитор.

В случае разбавления водородовоздушных смесей химически инертными агентами критическая концентрация кислорода изменяется с ростом относительной концентрации флегматизатора сравнительно слабо (в диапазоне от 5 до 7 % (об.)) (рисунок 8.9). В то же время критический коэффициент избытка горючего монотонно уменьшается с ростом  $C_{rel}$  (рисунок 8.10). Характер данных зависимостей также находится в качественном согласии с развитыми выше представлениями об отсутствии эффекта самоингибирования при горении водородовоздушных смесей.

Интересно отметить, что выявленные в настоящей работе зависимости  $C_{o_2}^{\kappa p}$  от  $C_{rel}$  могут быть использованы для ранжирования эффективности различных

ингибиторов (в том числе и по отношению к «самоингибиторам», какими являются сами горючие газы и пары органических веществ в богатых смесях). Наличие максимума в зависимости  $C_{O_2}^{sp}$  от  $C_{rel}$  свидетельствует о более высокой эффективности «внешнего» ингибитора по сравнению с самим горючим газом – метаном (рисунок 8.1). Темп уменьшения  $C_{O_2}^{sp}$  с ростом содержания химически инертного ингибитора характеризует его флегматизирующую способность (рисунок 8.4). При отсутствии у горючего газа самоингибирующих свойств (водород) величина  $C_{O_2}^{sp}$  увеличивается, а  $\varphi_{sp}$  – уменьшается с ростом  $C_{rel}$  (рисунки 8.7, 8.8).

Выводы к разделу 8.1.

1) В настоящем разделе выполнен анализ опубликованных в литературе экспериментальных данных по влиянию флегматизаторов различной химической природы (галоидосодержащих и инертных) на верхние концентрационные пределы распространения пламени газов в воздухе (на примере метана и водорода).

 Найдены зависимости критической концентрации кислорода C<sup>кр</sup><sub>O2</sub> и критического коэффициента избытка горючего φ<sub>кр</sub> для верхнепредельных смесей от содержания флегматизаторов.

 Полученные данные интерпретированы на основе представлений об эффекте самоингибирования при горении богатых смесей органических соединений в воздухе.

4) Предложен способ оценки относительной эффективности различных ингибиторов (в том числе включая сам горючий газ, рассматриваемый в богатых смесях как ингибитор), а также для определения наличия у горючего газа самоингибирующих свойств.

213

# 8.2. Исследование применимости правила Ле- Шателье для предельных составов газовых смесей по отношению к кинетическим и диффузионным пламенам

Правило Ле- Шателье для концентрационных пределов распространения пламени известно довольно давно и нашло широкое применение на практике при расчетной оценке указанных пределов для сложных газовых смесей [20, 119, 135, 198 – 201]. В отношении нижних (НКПР) и верхних (ВКПР) концентрационных пределов распространения пламени горючего газа, состоящего из *n* компонентов, это правило может быть выражено соотношением:

$$\sum_{i=1}^{n} C_{i} / C_{Li} = 1,$$
(8.3)

где  $C_i$  – содержание *i*-го горючего компонента в смеси с воздухом, % (об.);  $C_{Li}$  – величина НКПР или ВКПР *i*-го горючего компонента в рассматриваемой окислительной среде, % (об.).

Это правило было выдвинуто вначале для бедных смесей, а затем обобщено для богатых. Впоследствии данное правило сформулировано для смесей, имеющих негорючие компоненты [119, 202], а также для огнетушащих концентраций по отношению к диффузионным пламенам, когда огнетушащий газ представляет собой смесь из n компонентов. В последнем случае правило Ле- Шателье описывается формулой:

$$\sum_{k=1}^{n} C_{k} / C_{\text{огн } k} = 1,$$
(8.4)

где  $C_k$  – содержание k-го огнетушащего компонента в смеси с воздухом, % (об.);

 $C_{\text{огн } k}$  – минимальная огнетушащая концентрация *i*-го газа, % (об.).

В работе [170] предложен аналог правила Ле- Шателье для диффузионного пламени, стабилизированного на круглой горелке, при подаче огнетушащего газа одновременно в горючее и встречный поток окислителя.

Несмотря на широкое практическое применение правила Ле- Шателье (8.3), имеется множество отклонений от него (см., например, [43, 199, 200]). Предпринимались попытки объяснить эти отклонения, при этом приводились следующие причины: во-первых, адиабатические температуры горения для предельных смесей горючих газов могут существенно различаться (например, водород и углеводороды), и, во-вторых, некоторые из горючих компонентов, составляющих смесь, могут обладать ингибирующим действием. В то же время не представляется возможным указать публикации, в которых был бы проведен достаточно строгий математический вывод соотношения (8.3). В еще большей степени вышеизложенное относится к формуле (8.4).

В связи с этим в настоящем разделе работе ставится задача попытаться аналитически, при тех или иных предположениях, получить формулы (8.3) и (8.4) (или их аналоги) для оценки:

нижних концентрационных пределов распространения пламени смесей горючих газов и паров;

– минимальных флегматизирующих концентраций для смесей негорючих газов и паров;

 – минимальных огнетушащих концентраций для смесей огнетушащих веществ;

 предельных концентраций огнетушащих газов при их одновременной подаче как в горючее, так и в окислитель.

# 8.2.1 Правило Ле- Шателье для нижнего концентрационного предела распространения пламени

Пусть имеется комплекс (смесь) из *n* горючих газов, концентрация каждого из которых  $C_i$  в комплексе ( $\sum_{i=1}^{n} C_i = 100\%$  (об.)).

Предположим, что адиабатическая температура горения каждого из этих компонентов на нижнем концентрационном пределе составляет *T*<sub>ад</sub> (одинаковая для каждого компонента). Горение происходит при постоянном давлении. Молекула горючего состоит из атомов C, H, O, N.

Запишем уравнение энергетического баланса реакции горения для *i*-го компонента, пренебрегая теплопотерями и принимая, что единственными продуктами горения являются CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Для нижнепредельных смесей такое предположение о составе продуктов горения является, как показывают термодинамические расчеты, достаточно точным. Уравнение имеет вид:

$$H_{\Gamma_{i}}^{'} + \nu_{B_{i}}H_{B}^{'} = n_{C_{i}}H_{CO_{2}}^{0} + \frac{n_{H_{i}}}{2}H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{N_{i}}}{2}H_{N_{2}}^{0} - \beta_{i}H_{O_{2}}^{0} + \nu_{B_{i}}H_{B}^{0}, \qquad (8.5)$$

где  $H'_{\Gamma_i}$ ,  $H_{\rm B}$ ,  $H_{\rm CO_2}$ ,  $H_{\rm H_2O}$ ,  $H_{\rm N_2}$ ,  $H_{O_2}$  – абсолютные мольные энтальпии соответственно *i*-го горючего компонента, воздуха, CO<sub>2</sub>, водяного пара, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>;  $\beta_i$  – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания *i*-го компонента,  $\beta_i = n_{\rm C_i} + 0.25 n_{\rm H_i} - 0.5 n_{\rm O_i}$ ;

 $n_{C_i}$ ,  $n_{H_i}$ ,  $n_{O_i}$ ,  $n_{N_i}$  – число атомов C, H, O, N в молекуле горючего;

 $v_{_{{\rm B}_i}}$  – число молей воздуха на 1 моль *i*-го компонента в нижнепредельной смеси:

$$v_{\rm B_i} = \frac{100}{C_{\rm HKIIP_i}} - 1, \tag{8.6}$$
где  $C_{\text{нкпр}}$  – величина НКПР *i*-го горючего компонента, % (об.).

Индексы «`», «°» относятся соответственно к начальной температуре горючей смеси и величине  $T_{\rm ag}$ .

Умножаем уравнение (8.5) для *i*-го компонента на *C<sub>i</sub>*/100 и складываем все *n* уравнений. В результате получаем:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} H_{\Gamma_{i}}^{'} + H_{B}^{'} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} v_{B_{i}} = H_{CO_{2}}^{0} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} n_{C_{i}} + \frac{H_{H_{2}O}^{0}}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} n_{H_{i}} + \frac{H_{N_{2}}^{0}}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} n_{N_{i}} - H_{O_{2}}^{0} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} \beta_{i} + H_{B}^{0} \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} v_{B_{i}}$$

$$(8.7)$$

Вводя необходимые обозначения и учитывая (8.6), получаем:

$$H_{\Gamma}^{'} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}}{100} H_{\Gamma_{i}}^{'}; \qquad (8.7)$$

$$\mathbf{v}_{\rm B} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} \mathbf{v}_{\rm B_i} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} \left( \frac{100}{C_{\rm HKIIP_i}} - 1 \right) = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{C_{\rm HKIIP_i}} - 1;$$
(8.9)

$$n_{\rm C} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} n_{\rm C_i};$$
(8.10)

$$n_{\rm H} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} n_{\rm H_i}; \qquad (8.11)$$

$$n_{\rm o} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} n_{\rm o_i};$$
(8.12)

$$n_{\rm N} = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} n_{\rm N_i};$$
(8.13)

$$\beta = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{100} \beta_i;$$
(8.14)

$$H_{\Gamma}^{'} + v_{B}H_{B}^{'} = n_{C}H_{CO_{2}}^{0} + \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} - \beta H_{O_{2}}^{0} + v_{B}H_{B}^{0}, \qquad (8.15)$$

где *n*<sub>C</sub>, *n*<sub>H</sub>, *n*<sub>O</sub>, *n*<sub>N</sub> – среднее число атомов C, H, O, N в горючем комплексе; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения горючего комплекса;

*H*<sub>г</sub> – абсолютная мольная энтальпия горючего комплекса;

ν<sub>в</sub> – число молей кислорода на 1 моль горючего комплекса в его
нижнепредельной смеси с воздухом.

Вместе с тем (см. формулу (8.6)):

$$v_{\rm B} = \frac{100}{C_{\rm HKTIP}} - 1, \tag{8.16}$$

где *С*<sub>НКПР</sub> – величина НКПР горючего комплекса, % (об.). Сравнивая (8.9) и (8.16), получаем:

$$C_{\rm HKTIP} = 100 / \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{C_{\rm HKTIP_i}}.$$
 (8.17)

Формула (8.17) есть выражение известного правила Ле- Шателье для нижнего концентрационного предела распространения пламени смесей горючих газов и паров [119, 135].

В литературе часто используют другую формулу записи правила Ле-Шателье (см., например, [199], а также формулу (8.3)):

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}^{B}}{C_{HKIIP_{i}}} = 1,$$
(8.18)

где С<sub>i</sub><sup>B</sup> – концентрация *i*-го компонента в нижнепредельной смеси горючего комплекса из *n* компонентов с воздухом.

В этом случае имеет место равенство:

$$\sum_{i=1}^{n} C_{i}^{B} = C_{HKIIP}.$$

$$(8.19)$$

Нетрудно показать, что формулы (8.17) и (8.18) эквивалентны. Действительно, имеет место очевидное соотношение:

$$C_{i} = \frac{C_{i}^{B}}{\sum_{i=1}^{n} C_{i}^{B}} 100.$$
(8.20)

Подставив (8.20) в (8.17), получаем соотношение:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{C_{i}^{B} 100}{C_{HK\Pi P_{i}}} = \frac{100}{C_{HK\Pi P_{i}}},$$
(8.21)

которое с учетом (8.19) и (8.20) переходит в (8.18).

Из изложенного выше следует, что чем лучше выполняется условие одинаковости значений  $T_{\rm ag}$  нижнепредельных смесей отдельных компонентов горючего комплекса, тем выше точность выполнения правила Ле-Шателье.

Из литературы [20, 135, 198 – 202] известно, что правило Ле- Шателье с более низкой точностью выполняется и для верхнепредельных смесей, однако какого- либо аналитического обоснования его применения в литературе не дано (т. е. в этом случае правило чисто эмпирическое).

В работах [199, 203] изучено поведение верхних концентрационных пределов распространения пламени для бинарных смесей водород – органическое горючее в зависимости от соотношения указанных горючих компонентов. Наблюдались значительные отклонения от правила Ле- Шателье, связанные, как показано в работах [40, 204], с ингибированием горения водорода другими горючими компонентами смеси. Это говорит о необходимости практического использования результатов расчета верхних концентрационных пределов распространения пламени с помощью правила Ле- Шателье с более высокими коэффициентами безопасности.

# 8.2.2 Правило Ле- Шателье для минимальных флегматизирующих концентраций

Суть задачи состоит В следующем. Пусть имеется органическое газообразное горючее и *п* газообразных флегматизаторов, для каждого из которых известны величины минимальных флегматизирующих концентраций  $C_{\phi i}$  по Требуется отношению К указанному горючему. найти минимальную флегматизирующую концентрацию  $C_{\phi}$  смеси указанных агентов по отношению к данному горючему.

В основу анализа положены следующие предположения.

1. Смеси в точках флегматизации имеют стехиометрический состав относительно сгорания до СО и H<sub>2</sub>O [188, 131, 205].

2. Адиабатические температуры горения при сгорании смесей, отвечающих по составу точкам флегматизации, до СО и  $H_2O$   $T_{adCO}$  одинаковы для различных флегматизаторов и органических горючих [188, 131, 205].

3. Теплопотери из фронта пламени пренебрежимо малы.

4. Эффект избирательной диффузии не существен.

5. Флегматизаторы не обладают ингибирующим действием и термически устойчивы при температуре *T*<sub>адСО</sub>.

6. Горючее состоит из атомов С, Н, О, N.

Рассмотрим энергетический баланс реакции горения при сгорании до СО и H<sub>2</sub>O при наличии составного флегматизатора:

$$H_{\Gamma}^{'} + v_{B}H_{B}^{'} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{'} = n_{C}H_{CO}^{0} + \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} - \beta_{CO}H_{O_{2}}^{0} + v_{B}H_{B}^{0} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{0}, \qquad (8.22)$$

где v<sub>ф</sub> – число молей составного флегматизатора на 1 моль горючего в исследуемой смеси;

*H*<sub>ф</sub> – абсолютная мольная энтальпия составного флегматизатора;

 $\beta_{\rm CO}$  – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до CO и H<sub>2</sub>O. В данном разделе индекс «°» относится к  $T_{\rm agCO}$ .

Учитывая, что величина v<sub>в</sub> описывается выражением:

$$v_{\rm B} = (100/C_{\rm o_{\rm o}})\beta_{\rm co} = 4,84\beta_{\rm co}, \qquad (8.23)$$

где  $C_{0_2}$  – концентрация кислорода в окислительной среде, % (об.), для воздуха 20,6 % (об.), получаем соотношение для  $v_{\Phi}$ :

$$v_{\Phi} = \frac{\left[H_{\Gamma}^{'} - 4,84\beta_{\rm CO}(H_{\rm B}^{0} - H_{\rm B}^{'}) - n_{\rm C}H_{\rm CO}^{0} - (n_{\rm H}/2)H_{\rm H_{2}O}^{0} - (n_{\rm N}/2)H_{\rm N_{2}}^{0} + \beta_{\rm CO}H_{\rm O_{2}}^{0}\right]}{H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'}} = \frac{F_{\Gamma}}{H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'}}, \qquad (8.24)$$

где  $F_{\Gamma}$  – функция, не зависящая от параметров флегматизаторов,  $F_{\Gamma} = H_{\Gamma}^{'} - 4,84\beta_{\rm co}(H_{\rm B}^{0} - H_{\rm B}^{'}) - n_{\rm C}H_{\rm co}^{0} - (n_{\rm H}/2)H_{\rm H_{2}O}^{0} - (n_{\rm N}/2)H_{\rm N_{2}}^{0} + \beta_{\rm co}H_{\rm O_{2}}^{0}.$  С помощью  $v_{\phi}$  величина минимальной флегматизирующей концентрации  $C_{\phi}$  описывается очевидным выражением:

$$C_{\phi} = 100\nu_{\phi} / (1 + 4.84\beta_{\rm co} + \nu_{\phi}).$$
(8.25)

Таким образом, задача расчета минимальной флегматизирующей концентрации  $C_{\phi}$  сводится к задаче определения величины  $v_{\Phi}$ .

Учтем, что величина  $H^{0}_{\Phi} - H^{'}_{\Phi}$  описывается соотношением:

$$H^{0}_{\Phi} - H^{'}_{\Phi} = \sum_{i=1}^{n} \mu_{\Phi i} (H^{0}_{\Phi i} - H^{'}_{\Phi i}), \qquad (8.26)$$

где  $\mu_{\Phi_i}$  – мольная доля *i*-го агента в составном флегматизаторе ( $\sum_{i=1}^{n} \mu_{\Phi_i} = 1$ ).

Отметим далее, что для функции  $F_{\Gamma}$ , которая определяется только свойствами горючего и не зависит от вида флегматизатора, имеет место соотношение, следующее из формулы (8.24), записанной для точки флегматизации рассматриваемого горючего *i*-м агентом:

$$H^{0}_{\Phi i} - H^{'}_{\Phi i} = F_{\Gamma} / v_{\Phi i}, \qquad (8.27)$$

где величина v<sub>фi</sub> связана с минимальной флегматизирующей концентрацией *i*-го агента формулой (8.25).

Подставив (8.26) и (8.27) в (8.24), получаем выражение для  $v_{\phi}$ :

$$v_{\Phi} = F_{\Gamma} / \sum_{i=1}^{n} \mu_{\Phi i} (F_{\Gamma} / v_{\Phi i}) = 1 / \sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_{\Phi i}}{v_{\Phi i}}, \qquad (8.28)$$

которое по своей форме аналогично известной формуле (8.17), выражающей правило Ле-Шателье для НКПР. Подставив  $v_{\phi}$  в формулу (8.25), можно получить

формулу для определения минимальной флегматизирующей концентрации составного агента.

На рисунке 8.11 представлены результаты модельного расчета для типичных флегматизаторов (N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>) и органического горючего (пропана) по формулам (8.28) и (8.25), полученным в настоящей работе, и по формуле (8.4), в которую вместо значений огнетушащих концентраций подставим значения минимальных флегматизирующих концентраций.



Рисунок 8.11 – Результаты модельного расчета минимальных флегматизирующих концентраций смеси N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> при горении пропановоздушной смеси: *1* – расчет по формуле (8.3); 2 – расчет по формулам (8.28) и (8.25)

Значения минимальных флегматизирующих концентраций азота и диоксида углерода по отношению к пропановоздушным смесям, составляющие соответственно 43 и 28 % (об.), взяты из работы [20]. Видно, что результаты расчетов по эмпирическому правилу Ле- Шателье для химически инертных флегматизаторов удовлетворительно совпадают с расчетными данными, полученными по уточненной формуле. 8.2.3 Правило Ле- Шателье для минимальных огнетушащих концентраций

Суть задачи состоит в следующем. Имеется органическое газовое горючее и *n* огнетушащих агентов, для каждого из которых известны минимальные огнетушащие концентрации  $C_{\text{огн} i}$  по отношению к данному горючему. Требуется найти минимальную огнетушащую концентрацию  $C_{\text{огн}}$  смеси указанных агентов по отношению к данному горючему. При этом подразумевается, что подача огнетушащих компонентов осуществляется в окислитель (воздух).

В основу анализа положены следующие предположения.

1. Смеси во фронте пламени имеют стехиометрический состав [121].

2. Гашение диффузионного пламени происходит при таком содержании составного огнетушащего агента во фронте пламени, при котором достигается предельное значение адиабатической температуры горения  $T_{ad}$ , не зависящее от вида горючего, флегматизатора и способа его подачи.

3. Концентрации компонентов в подаваемых смесях однородны по пространству.

4. Эффект избирательной диффузии не существен.

5. Теплопотери из фронта пламени пренебрежимо малы.

6. Реакция протекает только во фронте пламени, т.е. в стехиометрической смеси.

7. Компоненты огнетушащего состава не обладают ингибирующим действием и термически устойчивы при температуре горения предельной смеси.

8. Молекулы горючего газа состоят из атомов C, H, O, N.

Рассмотрим энергетический баланс реакции горения во фронте пламени:

$$H_{\Gamma}^{'} + v_{B}H_{B}^{'} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{'} = n_{C}H_{CO_{2}}^{0} + \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} - \beta H_{O_{2}}^{0} + v_{B}H_{B}^{0} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{0}, \qquad (8.29)$$

где величины  $v_{\phi}$  и  $H_{\phi}$  относятся к составному огнетушащему агенту.

Смеси во фронте пламени стехиометричны, поэтому величина v<sub>в</sub> описывается соотношением:

$$v_{\rm B} = (100/C_{\rm O_2})\beta = 4,84\beta.$$
(8.30)

Из соотношения (8.29) с учетом (8.30) получим  $v_{\phi}$ :

$$v_{\Phi} = \frac{\left[H_{\Gamma}^{'} - 4,84\beta(H_{B}^{0} - H_{B}^{'}) - n_{C}H_{CO_{2}}^{0} - (n_{H}/2)H_{H_{2}O}^{0} - (n_{N}/2)H_{N_{2}}^{0} + \beta H_{O_{2}}^{0}\right]}{H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'}} = \frac{\Phi_{\Gamma}}{H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'}}, \quad (8.31)$$

где  $\Phi_{r}$  – функция, не зависящая от характеристик огнетушащего состава,

$$\Phi_{\Gamma} = H_{\Gamma}^{'} - 4.84\beta(H_{B}^{0} - H_{B}^{'}) - n_{C}H_{CO_{2}}^{0} - (n_{H}/2)H_{H_{2}O}^{0} - (n_{N}/2)H_{N_{2}}^{0} + \beta H_{O_{2}}^{0}$$

С помощью v<sub>ф</sub> величина минимальной огнетушащей концентрации C<sub>огн</sub> описывается очевидной формулой:

$$C_{\rm OTH} = 100 v_{\phi} / (4,84\beta + v_{\phi}). \tag{8.32}$$

Таким образом, задача расчета минимальной огнетушащей концентрации  $C_{\rm orr}$  сводится к определению  $v_{\phi}$ .

Учтем, что величина  $H^{0}_{\Phi} - H^{'}_{\Phi}$  описывается соотношением:

$$H^{0}_{\Phi} - H^{'}_{\Phi} = \sum_{i=1}^{n} \mu_{\Phi i} (H^{0}_{\Phi i} - H^{'}_{\Phi i}).$$
(8.33)

Для функции Ф<sub>г</sub>, которая определяется только свойствами горючего и не зависит от вида флегматизатора, имеет место соотношение, следующее из

формулы (8.31), записанной для условий гашения диффузионного пламени *i*-м огнетушащим агентом:

$$H^{0}_{\phi_{i}} - H^{'}_{\phi_{i}} = \Phi_{\Gamma} / v_{\phi_{i}}, \qquad (8.34)$$

где v<sub>фi</sub> связано с минимальной огнетушащей концентрацией *i*-го компонента огнетушащей смеси формулой (8.32).

Подставив (8.34) и (8.34) в (8.31), получаем формулу

$$\nu_{\Phi} = \Phi_{\Gamma} / \sum_{i=1}^{n} \mu_{\Phi_{i}} (\Phi_{\Gamma} / \nu_{\Phi_{i}}) = 1 / \sum_{i=1}^{n} \frac{\mu_{\Phi_{i}}}{\nu_{\Phi_{i}}}, \qquad (8.35)$$

которая по своей форме аналогична известной формуле (8.17), выражающей правило Ле- Шателье для НКПР, а также формуле (8.28) для минимальных флегматизирующих концентраций. Подставив  $v_{\phi}$  в соотношение (8.32), находим минимальную огнетушащую концентрацию составного огнетушащего агента (изза громоздкости получаемой формулы здесь она не приводится).

На рисунке 8.12 представлены результаты модельного расчета для типичных огнетушащих газов (Ar и N<sub>2</sub>) и органического горючего (н-гептана) по формулам (8.35) и (8.32), полученным в настоящей работе, и по формуле (8.4).

Значения минимальных огнетушащих концентраций аргона и азота по отношению к диффузионному горению н-гептана, составляющие 39,0 и 34,6 % (об.), взяты из нормативного документа по пожарной безопасности [105].

Видно, что результаты расчета по эмпирическому правилу Ле- Шателье для химически инертных флегматизаторов хорошо совпадают с расчетными данными, полученными по уточненной формуле.



Рисунок 8.12 – Результаты модельного расчета минимальных огнетушащих концентраций смеси Ar + N<sub>2</sub> при диффузионном горении н-гептана в воздухе: *1* – расчет по формуле (8.4); 2 – расчет по формулам (8.35) и (8.32)

### 8.2.4 Правило Ле- Шателье для диффузионного горения при подаче огнетушащего газа одновременно в горючее и окислитель

Решается задача в следующей постановке. Имеется ламинарное диффузионное пламя газообразного горючего, стабилизированное на круглой горелке в спутном ламинарном потоке окислителя (воздуха). Часть огнетушащего газа подается с потоком горючего, а часть – с потоком окислителя. Задача состоит в поиске аналитической взаимосвязи между концентрациями огнетушащего газа в горючем и окислителе, при которых происходит гашение пламени (аналогичная задача рассматривалась на эмпирической основе в работе [170]).

В основу анализа положены те же предположения, что и в случае рассмотрения гашения диффузионного пламени смесью огнетушащих газов (см. раздел 8.2.3).

Рассмотрим энергетический баланс реакции горения:

$$H_{\Gamma}^{'} + v_{B}H_{B}^{'} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{'} = n_{C}H_{CO_{2}}^{0} + \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} - \beta H_{O_{2}}^{0} + v_{B}H_{B}^{0} + v_{\Phi}H_{\Phi}^{0}.$$
(8.36)

При этом имеем:

$$v_{\rm B} = (100/C_{\rm O_2})\beta = 4,84\beta; \tag{8.37}$$

$$\mathbf{v}_{\Phi} = \mathbf{v}_{\Phi\Gamma} + \mathbf{v}_{\Phi B},\tag{8.38}$$

где  $v_{\phi r}$ ,  $v_{\phi B}$  – число молей флегматизатора (огнетушащего газа) на 1 моль горючего во фронте пламени, подаваемого соответственно вместе с горючим и воздухом.

Пусть  $C^{\text{B}}$ ,  $C^{\Gamma}$  – концентрации флегматизатора в потоках соответственно с воздухом и горючим газом, % (об.);  $C^{\text{B}}_{\text{огн}}$ ,  $C^{\Gamma}_{\text{огн}}$  – гасящие концентрации флегматизатора в потоках только с воздухом или только с горючим газом, % (об.).

Тогда величины  $C^{B}$ ,  $C^{\Gamma}$ ,  $C_{O\Gamma H}^{B}$ ,  $C_{O\Gamma H}^{\Gamma}$  и  $\nu_{\Phi B}$ ,  $\nu_{\Phi \Gamma}$ ,  $\nu_{\Phi B}^{0}$ ,  $\nu_{\Phi \Gamma}^{0}$  связаны соотношениями:

$$v_{\Phi B} = \frac{4,84\beta C^{B}}{100 - C^{B}}; \qquad (8.39)$$

$$v_{\Phi\Gamma} = \frac{C^{\Gamma}}{100 - C^{\Gamma}}; \qquad (8.40)$$

$$v_{\Phi B}^{0} = \frac{4.84\beta C_{OTH}^{B}}{100 - C_{OTH}^{B}};$$
(8.41)

$$\mathbf{v}_{\Phi\Gamma}^{0} = \frac{C_{\text{OFH}}^{\Gamma}}{100 - C_{\text{OFH}}^{\Gamma}}; \qquad (8.42)$$

где  $v_{\Phi B}^0$ ,  $v_{\Phi \Gamma}^0$  – число молей флегматизатора на 1 моль горючего, соответствующие концентрациям  $C_{O\Gamma H}^B$  и  $C_{O\Gamma H}^{\Gamma}$ .

Покажем это, например, для соотношения (8.39) (остальные формулы получаются аналогичным образом). Действительно, имеет место очевидное выражение:

$$C^{B} = 100\nu_{\Phi B} / (\nu_{B} + \nu_{\Phi B}) = 100\nu_{\Phi B} / (4.84\beta + \nu_{\Phi B}).$$
(8.43)

Отсюда, выражая  $v_{\Phi B}$ , получаем соотношение (8.39).

С учетом (8.37), (8.39), (8.40) соотношение (8.36) может быть переписано в виде:

$$H_{\Gamma}^{'} + 4,84\beta H_{B}^{'} + \left(\frac{C^{\Gamma}}{100 - C^{\Gamma}} + \frac{4,84\beta C^{B}}{100 - C^{B}}\right) H_{\Phi}^{'} = n_{C} H_{CO_{2}}^{0} + \frac{n_{H}}{2} H_{H_{2}O}^{0} + \frac{n_{H}}{2} H_{O_{2}}^{0} + \frac{n_{H}}{2} H_{O_{$$

Принимая поочередно  $C^{\Gamma} = 0$  и  $C^{B} = 0$ , для пределов гашения при подаче флегматизатора только в окислитель и только в горючее получаем:

$$H_{\Gamma}^{'} - 4,84\beta(H_{B}^{0} - H_{B}^{'}) - n_{C}H_{CO_{2}}^{0} - \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} - \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} + \beta H_{O_{2}}^{0} =$$

$$= 4,84\beta C_{OTH}^{B}(H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'})/(100 - C_{OTH}^{B});$$
(8.45)

$$H_{\Gamma}^{'} - 4,84\beta(H_{B}^{0} - H_{B}^{'}) - n_{C}H_{CO_{2}}^{0} - \frac{n_{H}}{2}H_{H_{2}O}^{0} - \frac{n_{N}}{2}H_{N_{2}}^{0} + \beta H_{O_{2}}^{0} =$$

$$= C_{OTH}^{\Gamma}(H_{\Phi}^{0} - H_{\Phi}^{'})/(100 - C_{OTH}^{\Gamma}).$$
(8.46)

Отсюда с учетом (8.44) имеем:

$$\frac{4,84\beta C_{\rm OTH}^{\rm B}}{100 - C_{\rm OTH}^{\rm B}} = \frac{C^{\rm T}}{100 - C^{\rm T}} + \frac{4,84\beta C^{\rm B}}{100 - C^{\rm B}};$$
(8.47)

$$\frac{C_{\rm OTH}^{\Gamma}}{100 - C_{\rm OTH}^{\Gamma}} = \frac{C^{\Gamma}}{100 - C^{\Gamma}} + \frac{4,84\beta C^{\rm B}}{100 - C^{\rm B}}.$$
(8.48)

Из формул (8.47) и (8.48) следует соотношение между огнетушащими концентрациями флегматизатора, подаваемого с потоками соответственно горючего и окислителя:

$$C_{\rm OTH}^{\Gamma} = \frac{4,84\beta C_{\rm OTH}^{\rm B}}{1 - (4,84\beta - 1)(C_{\rm OTH}^{\rm B} / 100)}.$$
(8.49)

На основе формулы (8.47) можно получить взаимосвязь между концентрациями флегматизатора, подаваемого одновременно в потоке горючего и окислителя, на пределе гашения диффузионного пламени:

$$C^{\Gamma} = 4,84\beta \left[ \frac{C_{\text{OFH}}^{\text{B}}}{1 - (C_{\text{OFH}}^{\text{B}}/100)} - \frac{C^{\text{B}}}{(1 - (C^{\text{B}}/100))} \right] / \left( 1 + 4,84\beta \left[ \frac{C_{\text{OFH}}^{\text{B}}}{100 - C_{\text{OFH}}^{\text{B}}} - \frac{C^{\text{B}}}{100 - C^{\text{B}}} \right] \right).$$
(8.50)

Можно показать, что соотношение (8.49) следует из выражения (8.50) при  $C^{B} = 0.$ 

На рисунке 8.13 представлены результаты модельного расчета для типичного огнетушащего газа (азота) и органического горючего (пропана) по формуле (8.50). Здесь же для сравнения представлены результаты расчетов по обобщенному правилу Ле- Шателье [170]. Видны существенные отклонения от правила Ле- Шателье, что говорит о его неприменимости для рассматриваемого случая.



Рисунок 8.13 – Результаты модельного расчета гасящих концентраций азота, подаваемого одновременно с горючим и воздухом: 1 – обобщенное правило Ле- Шателье [170]; 2 – расчет по формуле (8.50)

Значения  $C_{\text{огн}}^{\Gamma}$  и  $C_{\text{огн}}^{B}$  по отношению к диффузионному пламени метана, согласно экспериментальным данным [206], приняты равными соответственно 83,5 и 31,9 % (об.).

Применимость формулы (8.50) продемонстрирована сравнением результатов расчета с экспериментальными данными (см. главу 6 настоящей работы).

Таким образом, из проведенного анализа видно, что формула Ле- Шателье (или как ее называют в литературе правило Ле- Шателье) может быть справедливой лишь при выполнении ряда предположений, которые справедливы далеко не всегда. Это свидетельствует об ограниченности этой эмпирической закономерности, которую можно использовать лишь для ориентировочных расчетов. Об ограниченности этой формулы свидетельствует и многочисленные публикации, упомянутые выше. В настоящей работе четко сформулированы условия, при которых эта формула может давать удовлетворительные данные. Выводы к разделу 8.2.

1) В настоящем разделе аналитически получены формулы, выражающие правило Ле- Шателье для оценки:

- нижних концентрационных пределов распространения пламени смесей горючих газов и паров;

- минимальных флегматизирующих концентраций для смесей негорючих газов и паров;

- минимальных огнетушащих концентраций для смесей огнетушащих веществ;

- предельных концентраций огнетушащих газов при одновременной подаче как в горючее, так и в окислитель (воздух).

2) Выявлены условия, при которых получившиеся аналитические соотношения выполняются с удовлетворительной точностью. При этом показано, что такие условия в полной мере реализуются далеко не всегда, и это является одной из важнейших причин наблюдаемых в экспериментах отклонений от правила Ле-Шателье.

### 8.3 Численное моделирование распространения плоского одномерного пламени водород – метан – воздух

Нормальная скорость горения  $S_u$  является одним из важнейших показателей пожарной опасности горючих газов и паров, характеризующих динамические характеристики сгорания их смесей с воздухом в технологических аппаратах, помещениях или на наружных установках. Снижение величины  $S_u$  посредством введения в горючую смесь химически инертных или ингибирующих добавок является одним из распространенных способов уменьшения пожарной опасности

технологических процессов. Изучению влияния добавок различной химической природы на нормальную скорость горения посвящено большое количество работ (см. например [7, 18, 47, 48, 87, 95, 123, 125 – 128, 137 – 139, 145, 207 – 214]). Однако при этом рассматривались в основном смеси, по своему составу близкие к стехиометрическим. В то же время околопредельные смеси исследованы несравненно меньше, хотя данные о зависимости нормальной скорости горения от концентрации флегматизатора для таких смесей могли бы способствовать более глубокому пониманию природы предельных явлений при распространении пламени по газовым смесям.

В теоретических работах [121, 129] содержится положение, что нормальная скорость горения околопредельных газовых смесей (т.е. смесей, близких по составу к концентрационным пределам распространения пламени) приблизительно постоянна и определяется не составом смеси (например, наличием тех или иных флегматизаторов), а условиями теплообмена с окружающей средой. Ряд экспериментальных работ подтвердил указанную особенность нормальной скорости горения *Su* околопредельных смесей, хотя между значениями *Su* для околопредельных смесей, полученных разными авторами, имеется заметный разброс.

Из сказанного выше следует, что полуэмпирическое правило постоянства нормальной скорости горения для смесей вблизи концентрационных пределов распространения пламени выполняется далеко не всегда, и значения  $S_u$ околопредельных смесей, полученных разными авторами, могут различаться достаточно очень сильно. Отсюда вытекает необходимость более глубокого изучения особенностей распространения пламени вблизи концентрационных пределов распространения пламени. В связи с этим настоящий раздел посвящен численному моделированию влияния добавок метана и химически инертных газов (азот, диоксид углерода, водяной пар) на нормальную скорость горения богатых водородовоздушных смесей, в том числе околопредельного состава.

#### 8.3.1 Методика расчета нормальной скорости горения

Расчет нормальной скорости горения проводился с помощью программного комплекса CHEMICAL WORKBENCH (версия 3.0). Для расчетного определения нормальной скорости горения решалась система уравнений распространения плоского ламинарного пламени, состоящая из уравнений Навье – Стокса и уравнений химической кинетики. Уравнения Навье – Стокса описывают движение среды, а уравнения химической кинетики описывают химическое взаимодействие между компонентами. В одномерном случае эта система имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial x} = 0; \qquad (8.51)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} + \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial x} = 0; \qquad (8.52)$$

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial j_i}{\partial x} = W_i; \qquad (8.53)$$

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \frac{\partial E}{\partial x} + p \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (\sum_{i} h_{i} j_{i}).$$
(8.54)

В уравнениях (8.51) – (8.54):

- i = 1...n, n число компонентов в реакционной среде;
- v средняя массовая скорость, м/с;
- Е массовая плотность энергии, Дж/кг;
- $\rho$  плотность, кг/м<sup>3</sup>;
- $c_i$  массовая концентрация i го компонента, 1/кг;

 $j_i$  – плотность диффузионного потока, кг/м<sup>2</sup> · с;

 $W_i$  – скорость образования i – го компонента в результате химических реакций, кг/м<sup>3</sup> · с;

 $h_i$  – массовая энтальпия i – го компонента (Дж/кг).

Для нахождения нормальной скорости горения ищется стационарное решение системы (8.51) – (8.54). В процессе решения система фактически разделяется на (*n* + 3) шагов:

1) Одномерное движение газа, содержащего только один компонент (уравнения (8.51) – неразрывности, (8.52) – сохранения импульса);

2) Химические реакции между компонентами реакционной среды (*n* – уравнений);

3) Изменение концентраций компонентов за счет диффузии и химических реакций (уравнение (8.53));

4) Сохранение энергии (уравнение (8.54)).

Элементарные химические процессы взаимодействия компонентов реакционной среды описываются законом Аррениуса:

$$k = AT^{l} \exp(-E_{a}/RT), \qquad (8.55)$$

где *k* – константа скорости элементарного процесса;

А – предэкспоненциальный множитель;

 $E_a$  – энергия активации;

T – температура;

*R* – универсальная газовая постоянная;

*l* – температурный показатель.

Коэффициенты диффузии и теплопроводности рассчитываются в соответствии с [215, 216].

Термодинамические характеристики системы, такие как значения *h<sub>i</sub>*, вычислялись с помощью стандартных полиномов [216].

Для расчета влияния метана на нормальную скорость горения водородовоздушных смесей использовалась кинетическая схема, основу которой составили результаты работы [217], показавшей удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных. Эта схема была частично дополнена на основе результатов современных исследований и представлена в таблице 8.1. Константы скоростей были заимствованы из работ [217 – 222]. Константы скоростей реакций 32, 33 и 34 в таблице 8.1 были определены с учетом данных работы [223], в которой найдено, что между константами скоростей реакций 32, 33 и 34 в таблице 8.1 имеют место соотношения:  $k_{32} = k_{26}$ ,  $k_{33} = 2,5k_{26}$ ,  $k_{34} = 6k_{26}$ .

N⁰	Реакция	Энергия активации <i>Е</i> а, кДж/моль	Температурный показатель	Предэкспонен- циальный множитель Log <sub>10</sub> A, см <sup>3</sup> /с	Литературный источник
1	CH <sub>4</sub> +OH=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	10,3	2,1	-17,57	[219]
2	CH <sub>4</sub> +H=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	36,7	3	-19,44	[219]
3	CH <sub>4</sub> +O=CH <sub>3</sub> +OH	32,0	2,1	-16,7	[219]
4	CH <sub>3</sub> +H+M=CH <sub>4</sub> +M	0	-3	-20,2	[218]
5	CH <sub>3</sub> +O=H <sub>2</sub> CO+H	0	0	-9,94	[219]
	CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> CO+OH	37,5	0	-12,26	[220]
7	H <sub>2</sub> CO+OH=HCO+H <sub>2</sub> O	5,0	0	-10,3	[219]
8	H <sub>2</sub> CO+O=HCO+OH	14,7	0	-10,24	[219]
9	H <sub>2</sub> CO+H=HCO+H <sub>2</sub>	16,8	0	-10,38	[219]
10	HCO+O <sub>2</sub> =CO+HO2	0	0	-11,3	[219]
11	HCO+OH=CO+H <sub>2</sub> O	0	0	-10	[219]
12	НСО+О=СО+ОН	0	0	-10,3	[219]
13	HCO+M=CO+H+M	70,6	0	-9,38	[219]
14	CO+OH=CO <sub>2</sub> +H	-3,1	1,5	-17,13	[219]
15	CO+O+M=CO <sub>2</sub> +M	-19,1	0	-33,84	[219]

Таблица 8.1 – Кинетическая схема горения смесей водород – метан – воздух

16	HO <sub>2</sub> +O=OH+O <sub>2</sub>	1,9	0	-10,57	[221]
17	HO <sub>2</sub> +OH=O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	-2,1	0	-10,32	[220]
18	HO <sub>2</sub> +H=OH+OH	4,2	0	-9,6	[219]
19	HO <sub>2</sub> +H=H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	5,9	0	-10,15	[220]
20	H+O <sub>2</sub> +M=HO <sub>2</sub> +M	0	-1	-28,75	[221]
21	H+O <sub>2</sub> =OH+O	70,6	0	-9,8	[220]
22	O+H <sub>2</sub> =OH+H	29,1	2,67	-19,08	[201]
23	OH+H2=H2O+H	13,9	1,6	-15,78	[219]
24	OH+OH=H <sub>2</sub> O+O	0	1,14	-14,6	[219]
25	O+H+M=OH+M	0	-1	-28,89	[222]
26	$H+H+N_2=H_2+N_2$	0	-1	-29,75	[219]
27	O+O+M=O <sub>2</sub> +M	0	-1	-30,56	[219]
28	HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O+OH	100,0	0	-12,7	[218]
29	HO <sub>2</sub> +CO=CO <sub>2</sub> +OH	99,1	0	-9,6	[219]
30	H+HCO=CO+H <sub>2</sub>	0	0	-9,48	[219]
31	CH <sub>3</sub> +OH=H <sub>2</sub> CO+H <sub>2</sub>	0	0	-11,2	[218]
32	$H+H+O_2=H_2+O_2$	0	-1	-29,75	[219*]
33	$H + H + H_2 = H_2 + H_2$	0	-1	-29,36	[219*]
34	H+H+H <sub>2</sub> O=H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	0	-1	-28,97	[219*]

Продолжение таблицы 8.1

 34
 H+H+H2O=H2+H2O
 0
 -1
 -28,97

 Примечание\*: константы скоростей определены с учетом данных работы [223].

Для проверки работы программы были проведены расчеты зависимости нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>* водородовоздушных и метановоздушных смесей от коэффициента избытка горючего *φ*, определяемого по формуле:

$$\varphi = (C_{\Gamma} / C_{\text{BO3}\mathcal{A}}) / (C_{\Gamma} / C_{\text{BO3}\mathcal{A}})_{\text{CTEX}}, \qquad (8.56)$$

где  $C_{\Gamma}$ ,  $C_{\text{BO3Д}}$  – концентрации горючего и воздуха в смеси; индекс «стех» означает, что отношение  $C_{\Gamma}/C_{\text{BO3Д}}$  рассчитывается для смеси стехиометрического состава.

Результаты расчетов представлены на рисунках 8.14 и 8.15 вместе с экспериментальными данными работ [145, 211, 224]. В целом наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных, что свидетельствует об адекватности используемой численной модели.



Рисунок 8.14 – Зависимость нормальной скорости горения *S*<sup>*u*</sup> метана в воздухе от коэффициента избытка горючего φ:

*1* – расчет настоящей работы; *2* – экспериментальные данные [145] (□) и [211] (●)



Рисунок 8.15 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> водорода в воздухе от коэффициента избытка горючего  $\varphi$ :

1 – расчет настоящей работы; 2 – экспериментальные данные [224]

Расчеты нормальной скорости горения  $S_u$  проводили для атмосферного давления и комнатной температуры (за исключением смесей с водяным паром, для которых начальная температура горючего состава равнялась 149 °C в соответствии с условиями эксперимента [224], из которого взяты данные по концентрационным пределам распространения пламени).

#### 8.3.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Было изучено влияние добавок метана на нормальную скорость горения  $S_u$ водородовоздушных смесей различного состава, отличающихся коэффициентом избытка горючего  $\varphi$ . Результаты расчетного определения величины  $S_u$ представлены на рисунке 8.16, а на рисунке 8.17 – зависимость безразмерной максимальной во фронте пламени адиабатической температуры горения  $T_{max}/T_{max0}$ (для удобства анализа данные приведены в безразмерном виде, величины  $S_{u0}$  и  $T_{max0}$  для водородовоздушных смесей без добавок даны на рисунках 8.15 и 8.18 для различных значений  $\varphi$ ).

Здесь и далее S<sub>u0</sub> и T<sub>max0</sub> – значения нормальной скорости горения и максимальной во фронте пламени адиабатической температуры горения для водородовоздушных и метановоздушных смесей без добавок.

Из рисунка 8.16 видно, что для всех изученных водородовоздушных смесей (за исключением очень бедной смеси с  $\varphi = 0,4$ ) наблюдается монотонное снижение нормальной скорости горения с ростом содержания добавки метана несмотря на то, что для всех рассмотренных смесей имеет место максимум адиабатической температуры пламени (рисунок 8.17). Тем самым для ряда смесей имеет место снижение нормальной скорости горения при одновременном росте адиабатической температуры пламени.



Рисунок 8.16 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения водородовоздушных смесей  $S_u/S_{u0}$  от концентрации добавок метана [CH<sub>4</sub>] для значений коэффициента избытка горючего  $\varphi = 0,4$  (1), 0,6 (2), 0,8 (3), 1,0 (4), 1,4 (5), 3,0 (6)



Рисунок 8.17 – Зависимость безразмерной максимальной во фронте пламени адиабатической температуры горения водородовоздушных смесей  $T_{max}/T_{max0}$  от концентрации добавок метана [CH<sub>4</sub>] для значений коэффициента избытка горючего  $\varphi = 0,4$  (1), 0,6 (2), 0,8 (3), 1,0 (4), 1,4 (5), 3,0 (6).



Рисунок 8.18 – Зависимость максимальной во фронте пламени адиабатической температуры горения *T<sub>max0</sub>* для водородовоздушных (*1*) и метановоздушных (*2*) смесей от коэффициента избытка горючего *φ*.

Как следствие этого обстоятельства максимальные по фронту пламени скорости реакции и тепловыделения реализуются при температурах, существенно меньших максимальной температуры горения (см. [223] и приведенные в этой работе ссылки).

На рисунках 8.19 – 8.22 представлены результаты расчета нормальной скорости горения богатых смесей водород – воздух – добавка (химически инертная – рисунки 8.19 – 8.21 или обладающая ингибирующим действием – рисунок 8.22) околопредельного состава. Выбор для исследования богатых смесей обусловлен тем обстоятельством, что для бедных водородовоздушных смесей с концентрацией Н<sub>2</sub> менее 9 % (об.) наблюдается так называемый пузырьковый режим распространения пламени [122, 123, 127], при котором экспериментальное  $S_{u}$ следовательно, определение величины (и. сравнение расчетных И данных) затруднительно. Составы экспериментальных указанных выше околопредельных смесей взяты из [20] (для азота и диоксида углерода), [224] (для водяного пара) и [199] (для метана).



Рисунок 8.19 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> богатых околопредельных водородовоздушных смесей (1) и адиабатической температуры горения T<sub>max</sub> (2) от содержания азота [N<sub>2</sub>].



Рисунок 8.20 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> богатых околопредельных водородовоздушных смесей (1) и адиабатической температуры горения T<sub>max</sub> (2) от содержания диоксида углерода [CO<sub>2</sub>].



Рисунок 8.21 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> богатых околопредельных водородовоздушных смесей (1) и адиабатической температуры горения T<sub>max</sub> (2) от содержания водяного пара [H<sub>2</sub>O] (температура исходной смеси 149°C).



Рисунок 8.22 – Зависимость нормальной скорости горения S<sub>u</sub> богатых околопредельных водородовоздушных смесей (1) и адиабатической температуры горения T<sub>max</sub> (2) от содержания метана [CH<sub>4</sub>].

Из данных, представленных на рисунках 8.19 – 8.21, следует, что для химически инертных разбавителей (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) адиабатическая температура горения околопредельных смесей H<sub>2</sub> – воздух – флегматизатор остается приблизительно постоянной с ростом содержания флегматизатора в смеси и составляет 1200 – 1400 К. Небольшие изменения  $T_{max}$  с концентрациями инертов связаны, вероятно, с погрешностями определения составов околопредельных смесей, использованных при расчете  $T_{max}$ . Значения  $S_u$  для верхнепредельных водородовоздушных смесей составило около 70 см/с (за исключением смесей с водяным паром, для которых предельное значение  $S_u$  при [H<sub>2</sub>O] = 0 % (об.) равнялось 150 см/с, что, вероятно, вызвано повышенной начальной температурой исходной смеси – 149 °C вместо 20 °C). При этом величины  $S_u$  падают практически монотонно с ростом содержания флегматизатора в смеси вплоть до точки флегматизации.

Иная картина наблюдается в случае околопредельных смесей водород – воздух – метан (рисунок 8.22). Во- первых, наблюдается заметный рост температуры горения околопредельных смесей (с 1200 до 2100 К), что, вообще говоря, характерно для ингибированных околопредельных пламен [197, 225]. Вовторых, уменьшение нормальной скорости горения с увеличением концентрации метана весьма значительно (с 70 до 15 см/с) и происходит при росте температуры горения.

Таким образом, из проделанного численного анализа можно сделать вывод о том, что эмпирическое правило приблизительного постоянства нормальной скорости горения для околопредельных смесей различного состава выполняется далеко не всегда. Его нарушения особенно существенны в случаях, когда один из компонентов околопредельной смеси обладает ингибирующим действием. Указанные нарушения были обнаружены экспериментально в настоящей работе (главы 3, 4). Тем самым указанное эмпирическое правило не имеет фундаментальной природы.

Представляет интерес также падение нормальной скорости горения при одновременном росте (иногда очень существенном, как в случае смесей H<sub>2</sub> –

воздух – СН<sub>4</sub>) максимальной температуры пламени. Это подтверждает тот факт, что скорость распространения пламени определяется процессами, происходящими при температурах, существенно меньших максимальной пламени [197], температуры В отличие от представлений, развитых В классической тепловой теории горения [129].

Выводы к разделу 8.3.

1) Путем численного моделирования распространения плоского ламинарного пламени изучено влияние различных добавок на нормальную скорость горения *S<sub>u</sub>* водорода в воздухе.

2) Показано, что добавки метана к водородовоздушным смесям различного состава, как правило, приводят к монотонному снижению величины  $S_u$  (за исключением очень бедных смесей с коэффициентом избытка горючего  $\varphi = 0.4$ , для которых зависимость  $S_u$  от концентрации добавки имеет максимум).

3) Найдено, что в случае химически инертных добавок (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) нормальная скорость горения богатых околопредельных водородовоздушных смесей, как правило, монотонно падает с ростом концентрации добавки. При этом адиабатическая температура горения околопредельных смесей изменяется незначительно. В случае, когда добавкой является метан, нормальная скорость горения падает с одновременным ростом адиабатической температуры пламени с 1200 до 2100 К.

4) Результаты расчета говорят об отклонении от известного эмпирического правила приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей.

# 8.4 Численное моделирование самовоспламенения водородовоздушных смесей в присутствии флегматизаторов

Особенности самовоспламенения водородсодержащих смесей до сих пор не изучены до конца. Помимо теоретического интереса к этой проблеме, ее решение имеет практический интерес для обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов, в которых обращается водород [226 – 228].

Хотя самовоспламенение водородосодержащих смесей изучалось во многих работах (см., например, [147, 187, 218, 229 - 241]), далеко не все закономерности этого процесса изучены достаточно для широкого практического использования. ставших классическими работах [187, 229] Так, в определена область самовоспламенения стехиометрических водород-кислородных смесей как функция давления и температуры. В справочнике [147], получившем широкое применение, указано, что минимальная по составу температура самовоспламенения водородовоздушной смеси составляет 510 °C. В работе [230] выполнено экспериментальное определение температуры самовоспламенения  $T_{\rm cBC}$ водородовоздушных смесей в зависимости от содержания H<sub>2</sub> в воздухе в диапазоне от 5 до 40 % (об.). Оказалось, что величина T<sub>свс</sub> изменяется относительно слабо при варьировании [H<sub>2</sub>] в указанном диапазоне - от 500 до 650 <sup>0</sup>С. В работах [231, 232] экспериментально изучено влияние состава газовой смеси и температуры на воспламенение составов водород-воздух-разбавитель (диоксид углерода, водяной пар) при подаче в эти смеси нагретой до температуры 750 -3000 К струи H<sub>2</sub> + Ar. Минимальная температура этой струи, приводящей к близка воспламенению, оказалась к минимальной температуре самовоспламенения водородовоздушных смесей. Добавки H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> повышают эту температуру. Результаты исследований использованы для обеспечения водородной безопасности атомных станций. В работе [233] экспериментально и теоретически исследовано воспламенение струи водорода с добавками метана и

азота при ее взаимодействии со струей нагретого воздуха. Показано, что при относительно малых содержаниях добавок CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub> (до 20 % (об.) в смеси с H<sub>2</sub>) метан существенно более эффективен в части повышения температуры воспламенения, чем азот.

Ряд работ посвящен изучению кинетических аспектов самовоспламенения водородосодержащих смесей. В работах [234 - 237] численными методами исследована кинетика самовоспламенения водород- кислородных смесей в широкой области давлений и температур. Особо следует отметить монографию [237], где проведена систематизация исследований кинетических механизмов окисления водорода при различных температурах и давлениях с выявлением относительной роли различных элементарных стадий. Важным результатом этой работы является выявление двух температурных режимов, различающихся кинетическими механизмами протекания и характером зависимости периода индукции самовоспламенения водородкислородных смесей от температуры. Границей этих режимов является температура около 900 К. В работах [238, 239] численными методами исследовано влияние НВг на кинетику окисления водорода кислородом. Отмечено, что с повышением температуры смеси эффективность ингибирования бромистым водородом падает.

В работе [240] экспериментально и теоретически изучено самовоспламенение смесей  $H_2 - O_2$  – Не при повышенных давлениях. Найдено, что в течение периода индукции происходит накопление образующейся в реакциях с участием радикала HO<sub>2</sub> перекиси водорода  $H_2O_2$ , распад которой в реакции  $H_2O_2 + M = 2OH + M$  характеризуется высокой энергией активации. В связи с этим по оценкам автора [240] быстрый распад перекиси водорода реализуется при температурах более 1150 К.

В работе [241] изучено влияние добавок галоидированных ингибиторов  $(C_2F_4Br_2, C_2H_5Br, C_2H_5I \text{ и др.})$  на самовоспламенение водородовоздушных смесей различного состава. Как было показано ранее [237], график зависимости периода индукции самовоспламенения  $\tau$  от температуры T в координатах  $\ln \tau = f(1/T)$  испытывает излом, связанный с резким изменением угла наклона при T около 940

К. Подобный характер зависимости, как показано в работе [240], имеет место не только для стехиометрической водородовоздушной смеси, но и для смесей H<sub>2</sub> – воздух, содержащих 20 и 60 % (об.) водорода. При добавлении в водородовоздушную смесь около 1 % (об.) галоидированных ингибиторов указанный излом исчезает. Обнаружен также эффект промотирования низкотемпературного окисления водорода галоидуглеводородами.

В связи с вышеизложенным настоящий раздел посвящен дальнейшему изучению закономерностей самовоспламенения водородовоздушных смесей при наличии в них химически инертных и обладающих ингибирующим действием добавок. Исследование проводится методом численного моделирования.

## 8.4.1 Методика расчетного определения температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей при наличии добавок

Расчет температур самовоспламенения проводился с помощью CHEMICAL WORKBENCH 3.0). B программного комплекса (версия рассматриваемой расчетного определения программе для температур самовоспламенения используется модель реактора идеального смешения. В рамках данной модели исходные вещества поступают в реактор таким образом, что их смешение и установление равномерной температуры в смеси происходит за очень короткий промежуток времени. Это обстоятельство приводит к тому, что скорости химических реакций в объеме реактора не лимитированы процессами массопереноса и теплопроводности. Потоки реагентов в этом случае должны быть квазистационарными или меняться несущественно в течение времени смешения.

Расчет с помощью данной модели реактора дает квазистационарную температуру и химический состав при соблюдении предположений, описанных

выше, принимая во внимание детальное описание химических реакций в реакторе. В добавление к химическому механизму указанная модель характеризуется объемом реактора, временем смешения, теплопотерями через стенки реактора или температурой стенок.

В рамках реактора идеального смешения описание процесса дается с помощью уравнений сохранения массы и энергии.

Уравнение сохранения массы для квазистационарных условий записывается следующим образом:

$$\frac{\partial m_{\rm BXOR}}{\partial t} = \frac{\partial m_{\rm BUXOR}}{\partial t}.$$
(8.57)

Скорость потока массы при квазистационарных условиях определяет время смешения для данного объема реактора:

$$\tau = \frac{\rho V}{\partial m / \partial t}, \qquad (8.58)$$

где плотность ρ может быть определена из закона Менделеева – Клапейрона:

$$\rho = \frac{P\mu}{RT},\tag{8.59}$$

где Р – давление, Па;

*T* – температура, К;

*R* – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К;

μ – молекулярная масса смеси в реакторе, г/моль.

Уравнения сохранения массы компонентов реакционной смеси описываются соотношениями баланса массы. Разница между входящим и выходящим потоками массы равна массе компонента, который образуется в вычислительной ячейке в единицу времени:

$$m(Y_i - Y_i^*) - W_i \mu_i V = 0, \qquad (8.60)$$

где *Y* – массовая доля *i* – го компонента;

i = 1 - N,  $\mu_i$  – молекулярная масса i – го компонента, г/моль;

 $W_{\rm i}$  – скорость химической реакции в расчете на 1 моль реагирующего вещества, моль/м<sup>3</sup> · с;

V – объем реактора, м<sup>3</sup>.

Значение со звездочкой обозначает условия на входе реактора.

Теплового эффекта от химических реакций при постоянном давлении недостаточно для правильного описания изменения полной энтальпии газовой смеси, в связи с чем в уравнение сохранения энергии вводится в качестве дополнительного члена теплоприход или теплоотвод *Q*. В этом случае уравнение сохранения энергии для квазистационарных условий может быть записано следующим образом:

$$m\sum_{i=1}^{N}(Y_{i}h_{i}-Y_{i}^{*}h_{i}^{*})+Q=0, \qquad (8.61)$$

где  $h_i$  – удельная энтальпия i – го компонента.

Таким образом, у нас имеется система из (N + 1) алгебраических уравнений, позволяющая определить массовые доли компонентов и температуру на выходе из реактора в квазистационарном случае при заданных давлении, потоке массы на входе в реактор, объеме реактора или времени нахождения смеси исходных газовых компонентов в реакторе (время задержки).

Тем не менее, для вычислений более удобно использовать уравнения, описывающее процессы в реакторе, которые зависят от времени. Предполагая квазистационарные условия для суммарного потока массы, зависящие от времени уравнения для массовой доли каждого компонента могут быть записаны следующим образом:

$$\rho V \frac{dY_i}{dt} = -m(Y_i - Y_i^*) + W_i \mu_i V.$$
(8.62)

Уравнение (8.62) можно переписать, используя время пребывания в реакторе т:

$$\frac{dY_i}{dt} = -\tau^{-1}(Y_i - Y_i^*) + \frac{W_i \mu_i}{\rho}.$$
(8.63)

Уравнение сохранения энергии при постоянном давлении может быть записано следующим образом:

$$\rho V \frac{dh}{dt} = -m \sum_{i=1}^{N} (Y_i h_i - Y_i h_i^*) - Q. \qquad (8.64)$$

Уравнение (8.64) можно переписать, используя время пребывания смеси в реакторе:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{N} (Y_i h_i - Y_i^* h_i^*) - \frac{Q}{\rho V}, \qquad (8.65)$$

где  $h = \sum_{i=1}^{N} Y_i h_i$  – усредненная по массе энтальпия.

В нашем случае наиболее удобно использовать уравнение сохранения энергии, записанное через изменение температуры:

$$C_{p} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{N} Y_{i}^{*} (h_{i}^{*} - h_{i}) - \sum_{i=1}^{N} \frac{h_{i} W_{i} \mu_{i}}{\rho} - \frac{Q}{\rho V}, \qquad (8.66)$$

где  $C_p$  – усредненная по массе удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/гК.

Таким образом, в результате мы имеем систему из (N + 1) обыкновенных дифференциальных уравнений, позволяющих определить состав продуктов и

температуру на выходе из реактора при заданных давлении, потоке массы на входе в реактор, объеме реактора или времени задержки.

Расчеты выполнены для кинетической схемы, представленной в таблице 8.1, дополненной данными из работ [235, 237], характеризующими образование и распад перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Величина т принята равной 1000 с, что существенно превышает периоды индукции самовоспламенения изученных смесей.

Таблица 8.2 – Кинетические данные, характеризующие образование и распад перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (по данным работ [235, 237])

N⁰	Реакция	Энергия активации <i>Е</i> а, ккал/моль	Температ- урный показатель	Логарифм предэкспоненциа- льного множителя Log <sub>10</sub> A, [A]=см <sup>3</sup> /с
1	H+H+H <sub>2</sub> O=H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	0	-1	-28,97
2	$HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$	0	0	-10,77
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M=OH+OH+M	51,9	0	-12,33
4	$H+H_2O_2=H_2+HO_2$	11,8	0	-9,2
5	$OH+H_2O_2=H_2O+HO_2$	1,6	0	-10,9
6	$H+H_2O_2=H_2O+OH$	8,96	0	-9,16
7	$HO_2+H_2=H_2O_2+H$	21,5	0	-11,5

#### 8.4.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Вначале была проанализирована зависимость температуры и концентраций радикалов H, OH и O от времени в течение периода индукции самовоспламенения (т.е. до момента начала резкого роста температуры). Результаты расчетов для водородовоздушных смесей с содержанием H<sub>2</sub> 10, 30 и 60 % (об.) предоставлены на рисунках 8.23 – 8.25.


Рисунок 8.23 – Зависимость температуры *T* и концентраций радикалов H, OH, O от времени в течение периода индукции самовоспламенения. [H<sub>2</sub>] = 10 % (об.). Равновесные концентрации радикалов: [H]<sub>равн</sub> =  $1.2 \cdot 10^{-13}$  % (об.); [OH]<sub>равн</sub> =  $3.81 \cdot 10^{-6}$  % (об.); [O]<sub>равн</sub> =  $1.19 \cdot 10^{-9}$  % (об.) (температура 950 K)



Рисунок 8.24 – Зависимость температуры *T* и концентраций радикалов H, OH, O от времени в течение периода индукции самовоспламенения.  $[H_2] = 30 \%$  (об.). Равновесные концентрации радикалов:  $[H]_{\text{равн}} = 1.98 \cdot 10^{-9} \%$  (об.);  $[OH]_{\text{равн}} = 6.11 \cdot 10^{-11} \%$  (об.);  $[O]_{\text{равн}} = 1.36 \cdot 10^{-19} \%$  (об.) (температура 914 K)



Рисунок 8.25 – Зависимость температуры *T* и концентраций радикалов H, OH, O от времени в течение периода индукции самовоспламенения.  $[H_2] = 60 \%$  (об.). Равновесные концентрации радикалов:  $[H]_{\text{равн}} = 8.82 \cdot 10^{-9} \%$  (об.);  $[OH]_{\text{равн}} = 3.22 \cdot 10^{-12} \%$  (об.);  $[O]_{\text{равн}} = 0 \%$  (об.) (температура 903 K)

Для сравнения на этих же рисунках и в подписях к ним приведены результаты расчета термодинамически равновесных значений концентраций указанных радикалов для температур, характерных для периода индукции самовоспламенения. Вычисления выполнены для температур, близких к минимальным температурам самовоспламенения указанных смесей. Видно, что, несмотря на приблизительное постоянство температуры в течение периода индукции самовоспламенения, происходит монотонный рост концентраций радикалов H, OH, O.

При этом указанные концентрации существенно (на несколько порядков) превышают равновесные значения, особенно для смеси, содержащей 10 % (об.) H<sub>2</sub>. Данный факт свидетельствует о существенной неравновесности процесса окисления водорода в течение периода индукции самовоспламенения, в результате чего быстрый рост температуры (тепловой взрыв) становится невозможным без предварительного роста концентраций радикалов до значений, существенно превышающих их равновесные величины (цепной взрыв). Этим подтверждается основные положения ряда работ (см., например, [41, 242, 243]) о

невозможности теплового взрыва водородосодержащих смесей без цепной лавины.

На рисунке 8.26 представлены результаты расчета температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей в зависимости от концентрации водорода.



Рисунок 8.26 – Зависимость температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей от содержания H<sub>2</sub>: *1* – расчет с учетом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; *2* – расчет без учета H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; *3* – эксперимент [230]

Расчеты были проведены по двум кинетическим схемам, в одной из которых были учтены реакции перекиси водорода  $H_2O_2$ , из другой схемы эти реакции были исключены. Оказалось, что учет реакций с  $H_2O_2$  приводит к некоторому (на 10-15 K) возрастанию температуры самовоспламенения. Это обусловлено, по-видимому, протеканием реакции  $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ , которая в работе [237] рассматривается как обрыв реакционных цепей, несмотря на возможность вырожденного разветвления в реакции  $H_2O_2 + M = OH + OH$ .

Как отмечено в работе [240], быстрое протекание указанной реакции происходит при температуре более 1150 К, что заметно выше температуры самовоспламенения, рассчитанной в настоящей работе.

Для сравнения на рисунке 8.26 представлены экспериментальные данные работы [230]. Видно, что расчетные кривые правильно описывают качественный характер изменения температуры самовоспламенения с концентрацией водорода в смеси, хотя различия расчетных и экспериментальных данных могут достигать несколько десятков К.

В то же время отметим, что минимальная температура самовоспламенения водорода в воздухе, измеренная экспериментально в работе [240], составляет 860 К, что хорошо согласуется с данными расчета. По данным [229] температура самовоспламенения стехиометрической водородовоздушной смеси при атмосферном давлении составляет 840 К, что также близко к данным, полученным в настоящей работе. На рисунке 8.26 обращает на себя внимание температуры относительно слабое изменение самовоспламенения концентрацией Н<sub>2</sub>, несмотря на то, что величины тепловыделения при сгорании смеси различаются при этом значительно. Данный факт может быть объяснен на основе упомянутой выше концепции о невозможности теплового взрыва водородовоздушных смесей без возникновения цепной лавины (цепного взрыва). Действительно, критическое условие самовоспламенения водорода в воздухе может быть записано в виде (см. раздел 8.1 настоящей работы):

$$2k_{21}[O_2] = k_{20}[O_2][M]\beta, \tag{8.67}$$

где  $k_i$  – константы скоростей соответствующих реакций, данные по которым представлены в таблице 8.1;

β – доля радикалов HO<sub>2</sub>, вступивших в реакцию обрыва цепей, описываемая соотношением [41]:

$$\beta = \frac{k_{19}[\mathrm{H}] + k_s}{(k_{18} + k_{19})[\mathrm{H}] + k_{\mathrm{HO}_2 + \mathrm{H}_2} + k_s},$$
(8.68)

 $k_s$  – константа скорости гибели радикала HO<sub>2</sub> на стенке реакционного сосуда.

Оценки показывают, что правая часть уравнения (8.67) гораздо слабее зависит от температуры по сравнению с левой частью этого уравнения. Из этого следует, что минимальная температура самовоспламенения, являющаяся решением уравнения (8.67), будет логарифмически (т.е. относительно слабо) зависеть от концентраций частиц, т.е. от содержания отдельных компонентов водородовоздушной смеси, что и наблюдается в полученных в настоящей работе расчетах и эксперименте [230].

Необходимо отметить различие зависимостей минимальной энергии зажигания *E<sub>min</sub>* и температуры самовоспламенения *T<sub>cвс</sub>* от концентрации водорода Данное различие можно объяснить тем, смеси [H<sub>2</sub>]. что В случае В самовоспламенения температура газовой смеси практически однородна по объему сосуда, и процесс воспламенения может быть описан с помощью только учета химических реакций, как это отмечено выше (формулы (8.67), (8.68)). В случае зажигания температура газовой смеси существенно неоднородна по объему: вблизи места воздействия источника зажигания (например, электрической искры) эта температура высока, а вне области действия источника зажигания близка к исходной температуре газовой смеси. В этом случае для зажигания, помимо выполнения условий (8.67) и (8.68), следует выполнить указанное в предыдущих разделах работы условие на размер области воздействия источника зажигания – этот размер должен быть больше толщины фронта пламени δ. Поскольку величина  $\delta$  сильно зависит от [H<sub>2</sub>], то и  $E_{min}$  также сильно зависит от [H<sub>2</sub>] в отличие от  $T_{\rm cBC}$ .

На рисунках 8.27 и 8.28 представлены результаты расчетов температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей от содержания добавок азота N<sub>2</sub> и водяного пара H<sub>2</sub>O при различных концентрациях водорода.

Видно, что различия между двумя указанными флегматизаторами невелики. Это свидетельствует о том, что оба флегматизатора являются инертными разбавителями в отношении своего влияния на температуру самовоспламенения, хотя, как известно [223], молекулы H<sub>2</sub>O гораздо более эффективны в качестве третьей частицы в реакциях трехчастичной рекомбинации радикалов. Температура самовоспламенения, К



Рисунок 8.27 – Зависимость температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей от содержания H<sub>2</sub> при добавках азота 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) % (об.). Кривая 1 – результат эксперимента [230].

Исходя из этого можно сделать вывод, что зависимость температуры самовоспламенения от констант скоростей этих реакций относительно слабая и носит логарифмический характер, как это следует из уравнения (8.67). Представляет интерес сравнить полученные результаты с экспериментальными данными по влиянию водяного пара на минимальную температуру самовоспламенения водородовоздушных смесей [224, 244].

Согласно [224, 244], минимальная температура самовоспламенения водородовоздушных смесей с концентрацией H<sub>2</sub> 30–35 % (об.) повышается приблизительно на 10 К при повышении содержания водяного пара на 10 % (об.) в диапазоне [H<sub>2</sub>O] = 0–30 % (об.). Близкий результат получен и в расчетах настоящей работы.

На рисунке 8.29 представлена зависимость температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей различного состава от концентрации добавляемого метана.

Видно, что величина температуры самовоспламенения относительно слабо зависит от [CH<sub>4</sub>] в отличие от результатов, представленных в разделе 8.3 настоящей работы, где обнаружено существенное влияние добавок метана на нормальную скорость горения водорода в воздухе.



Рисунок 8.28 – Зависимость температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей от содержания H<sub>2</sub> при добавках водяного пара 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) % (об.). Кривая 1 – результат эксперимента [230]



Рисунок 8.29 – Зависимость температуры самовоспламенения водородовоздушных смесей от содержания добавок метана для концентраций водорода в воздухе: 10 (1), 30 (2), 60 (3), % (об.)

Различие обусловлено, вероятно, различиями кинетических механизмов при самовоспламенении и распространении пламени. При распространении пламени в

предпламенной зоне существует диффузионный поток атомов H из зоны реакции, инициирующий химические превращения, в то время как при самовоспламенении такой поток отсутствует. Необходимо отметить также, что температуры самовоспламенения водородовоздушных и метановоздушных смесей различного состава достаточно близки [147, 230], в связи с чем не наблюдается сильных изменений указанного параметра при добавлении в смесь H<sub>2</sub> – воздух метана. При этом температура самовоспламенения очень бедных водородовоздушных смесей несколько падает, а стехиометрических и богатых смесей слабо растет с увеличением содержания метана. Снижение температуры самовоспламенения связано, вероятно, с появлением дополнительных источников активных центров за счет реакций метана и образующихся из него продуктов с кислородом воздуха, а повышение температуры самовоспламенения – с ингибированием процесса окисления водорода.

Для подтверждения того, что снижение температуры самовоспламенения водородсодержащей смеси, содержащей 10 % (об.) H<sub>2</sub>, при добавлении метана связано с увеличением концентраций активных центров в течение периода индукции самовоспламенения, проведены расчеты динамики концентраций радикалов H, OH, O. Результаты расчета для смеси 10 % (об.) H<sub>2</sub> + 9 % (об.) CH<sub>4</sub> + 81 % (об.) воздух представлены на рисунке 8.30.

Видно, что величины концентраций радикалов H, OH, O существенно превышают значения, характерные для водородовоздушной смеси без метана (рисунок 8.23), что подтверждает представленное выше качественное объяснение.

Выводы к разделу 8.4.

1) Путем численного моделирования процесса самовоспламенения водородовоздушных смесей с детальным учетом химической кинетики исследовано влияние добавок флегматизаторов различной химической природы (азот N<sub>2</sub>, водяной пар H<sub>2</sub>O, метан CH<sub>4</sub>) на температуру самовоспламенения.

2) Показано, что в течение периода индукции самовоспламенения, когда температура практически не изменяется, происходит заметный рост концентраций

активных центров Н, ОН, О, которые зачастую на несколько порядков превышают равновесные значения.

3) Найдено, что температура самовоспламенения водородовоздушных смесей как с добавками, так и без добавок флегматизаторов относительно слабо зависит от содержания H<sub>2</sub>.

4) Обнаружено, что добавки азота и водяного пара приблизительно в одинаковой степени температуру самовоспламенения повышают водородовоздушных смесей (на 5-10 К на каждые 10 % (об.) добавок флегматизатора в диапазоне от 0 до 30 % (об.)). Добавки метана в диапазоне от 0 15 % (об.) слабо температуру ЛО влияют на самовоспламенения водородовоздушных смесей.

5) Дана интерпретация полученных результатов на основе представлений о невозможности теплового взрыва водородовоздушных смесей без цепной лавины.



Рисунок 8.30 – Зависимость температуры *T* и концентраций радикалов H, OH, O от времени в течение периода индукции самовоспламенения 10 % (об.) H<sub>2</sub> + 9 % (об.) CH<sub>4</sub> + 81 % (об.) воздух.

## 8.5 Об эмпирическом правиле постоянства адиабатической температуры горения на пределах распространения пламени

Дo настоящего времени эмпирическое правило приблизительного постоянства адиабатической температуры горения при сгорании газовых смесей околопредельного состава является практически общепринятым (см., например, [117 – 119]). На этом правиле построены методы определения концентрационных пределов распространения пламени (см., например, [117 – 119]). До сих пор нарушение этого правила регистрировали лишь для смесей, содержащих химически активные добавки, обладающие ингибирующим действием [7, 245, 246]. В последнее время в качестве флегматизирующих и огнетушащих агентов широкое распространение получили полностью или частично фторированные углеводороды, отвечающие требованиям известной Монреальской конвенции по ограничению применения веществ, опасных с точки зрения разрушения озонового слоя Земли (например, [94, 95, 142]). Однако в ряде случаев фторированные углеводороды могут промотировать процессы горения как предварительно перемешанных, так и диффузионных пламен [14, 106, 109, 112, 247]. Ингибирующие и промотирующие свойства различных добавок по отношению к концентрационным пределам распространения пламени могут быть связаны с изменением адиабатической температуры горения  $T_{an}$ , реализуемой при сгорании смесей околопредельного состава, при добавлении в горючую смесь химически активных компонентов. В связи с этим представляет интерес исследование концентрации химически активных добавок на значения  $T_{a\pi}$ влияния околопредельных смесей. Изучению этого вопроса на примере составов горючий газ (водород, метан) – окислительная среда (смесь азота и кислорода) – фторированный агент посвящен настоящий раздел.

#### 8.5.1 Методика исследований

Расчеты Тал проводили для смесей указанного выше вида, в которых в окислительных средах содержание кислорода составляло 15, 20,6 (воздух) и 25 % (об.). В качестве фторированных агентов рассматривали трифторметан СНF<sub>3</sub>, пентафторэтан  $C_2$ HF<sub>5</sub>, и перфторбутан  $C_4$ F<sub>10</sub>. Для вычислений использовали экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени из главы 3 настоящей работы. Термохимические расчеты проводили с помощью программного комплекса CHEMICAL WORKBENCH (версия 3.0), учитывая следующие продукты горения:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2HF_5$ ,  $C_4F_{10}$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $COF_2$ ,  $CF_4$ , HF, H, OH, O, F и некоторые другие вещества, концентрации которых в продуктах сгорания оказались очень низкими, и их учет (или неучет) не сказывался существенным образом на результатах расчета адиабатической температуры горения. Вычисления проводили для постоянного давления. Необходимые мольные энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакции брали из справочной литературы. Также проводили сравнение качественного характера зависимостей расчетной адиабатической температуры  $T_{a\pi} = f([CHF_3], [C_2HF_5], [C_4F_{10}])$  и максимального давления взрыва  $\Delta P_{max} =$  $[C_4F_{10}]),$  $f([CHF_3])$ ,  $[C_2HF_5],$ определенного экспериментально для околопредельных смесей в главе 3 настоящей работы.

### 8.5.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Для удобства представления результатов в графическом виде и их дальнейшего анализа по оси абцисс откладывали не абсолютные концентрации фторированных агентов  $C_{\phi}$ , а их относительные концентрации  $C_{rel}$ , определяемые по формуле  $C_{rel} = C_{\phi}/C_{\phi}^{0}$ , где  $C_{\phi}^{0} - \phi$ легматизирующие концентрации, найденные экспериментально в главе 3 настоящей работы.

Результаты расчетов значений  $T_{ad}$  для различных горючих и флегматизаторов представлены на рисунках 8.31 – 8.36.



a)







Рисунок 8.31 – Зависимость адиабатической температуры горения  $T_{ad}$  при сгорании водорода от концентрации пентафторэтана [C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; *2* – верхняя ветвь кривой флегматизации. Пунктиром показано изменение  $\Delta P_{max}$  с [C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>]





B)



Рисунок 8.32 – Зависимость адиабатической температуры горения T<sub>ад</sub> при сгорании метана от концентрации пентафторэтана [C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; 2 – верхняя ветвь кривой флегматизации. Пунктиром показано изменение Δ*P*<sub>max</sub> с [C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>]



б)





Рисунок 8.33 – Зависимость адиабатической температуры горения  $T_{ad}$  при сгорании водорода от концентрации трифторметана [CHF<sub>3</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; 2 – верхняя ветвь кривой флегматизации



268



Рисунок 8.34 – Зависимость адиабатической температуры горения  $T_{a,a}$  при сгорании метана от концентрации трифторметана [CHF<sub>3</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; 2 – верхняя ветвь кривой флегматизации



б)



270



271

Рисунок 8.35 – Зависимость адиабатической температуры горения  $T_{ad}$  при сгорании водорода от концентрации перфторбутана [C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; 2 – верхняя ветвь кривой флегматизации



a)



Рисунок 8.36 – Зависимость адиабатической температуры горения  $T_{a,a}$  при сгорании метана от концентрации перфторбутана [C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>] для содержания кислорода в окислительной среде 25 а), 20,6 б) и 15 в) % (об.): *1* – нижняя ветвь кривой флегматизации; 2 – верхняя ветвь кривой флегматизации

272

На рисунках 8.31 а), б) и 8.32 а), б) дополнительно приведены зависимости экспериментально определенных в главе 3 настоящей работы значений максимального давления взрыва  $\Delta P_{max}$  от концентраций пентафторэтана C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>. Выбор этого флегматизатора для сравнения зависимостей  $T_{a,d} = f_1(C_{\phi})$  и  $\Delta P_{max} = f_2(C_{\phi})$  вызван тем обстоятельством, что для C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> эти зависимости качественно подобны в наибольшей степени. Вообще говоря, при полной адиабатичности процесса сгорания смесей в реакционном сосуде и полном превращении исходных компонентов в равновесные продукты горения эти зависимости должны быть абсолютно качественно подобны, однако условия адиабатичности и полноты превращения в равновесные продукты реализуются далеко не всегда.

Этим и объясняется отсутствие хорошего качественного подобия указанных зависимостей во всех остальных случаях. Тем не менее даже качественный анализ зависимостей  $T_{ag} = f_1(C_{\phi})$  позволяет сделать некоторые важные выводы.

Во-первых, при наличии в исходной горючей смеси фторированных углеводородов адиабатическая температура горения околопредельных составов даже приблизительно не является постоянной в отличие от случая флегматизации химически инертными агентами. Так, согласно [119], величина  $T_{a,q}$  для нижнепредельных смесей органических соединений с воздухом составляет около 1550 K, а значение  $T_{a,q}$  для нижней ветви кривой флегматизации посредством N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O находятся в диапазоне от 1450 до  $\approx$  1550 K, т.е. в относительно узких пределах. Приблизительное постоянство  $T_{a,q}$  для верхних ветвей кривых флегматизации водорода химически инертными агентами (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar) отмечено в работе [248]. Существенные изменения адиабатической температуры горения околопредельных смесей с концентрацией фторированных углеводородов приводит к заметным изменениям максимального давления взрыва, которое было экспериментально обнаружено в главах 3 и 4 настоящей работы.

Во-вторых, как известно [7], введение в горючую смесь вещества, обладающего ингибирующими свойствами (например, HBr), приводит к монотонному росту  $T_{ad}$  для околопредельных смесей вплоть до точки флегматизации. В нашем случае наблюдается как возрастание, так и убывание

адиабатической температуры горения с увеличением концентрации фторированного углеводорода, что говорит о наличии не только ингибирующих, но и промотирующих свойств указанных флегматизаторов.

В-третьих, полученные результаты говорят о том, что возможность распространения пламени в смесях органических соединений с воздухом при тех (и тем или иных составах смеси самым концентрационные пределы распространения пламени) определяются не процессами, протекающими при максимальной температуре во фронте пламени (как это принимается в тепловой теории распространения пламени), а химическими реакциями в той области пламени, где исходное горючее практически полностью превращено в СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> [140]. При этом имеет место эмпирическое правило приблизительного адиабатической температуры сгорании постоянства при исходной нижнепредельной смеси до СО и H<sub>2</sub>O [131, 249]. Дальнейшее окисление СО до СО<sub>2</sub> при достижении некоторой критической температуры (около 900 – 1000 К) происходит в режиме цепно- теплового взрыва, давая продукты, конечный состав которых может отличаться от равновесного в зависимости от характера теплового взаимодействия фронта пламени с окружающей средой (наличие теплопотерь). Это объясняет лишь приближенный характер корреляции величин  $\Delta P_{max}$  и  $T_{an}$ , выявленный в настоящем разделе.

Следует отметить еще некоторые особенности кривых на рисунках 8.31 -8.36, связанные с видом горючего газа. Так, практически для всех верхних ветвей кривых флегматизации при горении водорода наблюдаются максимумы в зависимостях  $T_{a\pi} = f_1(C_{\phi})$  (кривые 2 на рисунках 8.31, 8.33, 8.35), в то время как зависимости  $T_{ad}$  от  $C_{\phi}$  для нижних ветвей такой устойчивой особенности не имеют. В то же время при горении метана максимумы в зависимостях  $T_{aa} = f_1(C_{b})$ наблюдаются, как правило, для нижних ветвей кривых флегматизации. Это свидетельствует 0 том, ЧТО промотирующее действие фторированных углеводородов по отношению к  $T_{a\pi}$  (и в определенной степени по отношению к  $\Delta P_{max}$ ) проявляет себя в случае горения богатых смесей водорода в виде дополнительного окислителя, а в случае горения бедных смесей метана - в виде

дополнительного горючего. Качественно близкий вывод был получен в главе 3 настоящей работы, где представлены соответствующие химические реакции, поясняющие данный вывод.

Зависимости адиабатической температуры горения  $T_{a,d}$  от концентрации флегматизаторов, представленные на рисунках 8.31 – 8.36, качественно подобны для различных фторированных агентов (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>). Этот результат согласуется с данными работ [49, 140, 142], где показано, что механизмы влияния указанных флегматизаторов на процессы горения практически одинаковы. Аналогичным образом содержание кислорода в окислительной среде не сказывается существенным образом на качественный характер представленных на рисунках 8.31 – 8.36 зависимостей  $T_{a,d}$  от концентрации фторированных флегматизаторов.

При рассмотрении кривых флегматизации в смесях вида горючее (метан, водород) – окислительная среда (смесь азота и кислорода) – фторированный углеводород представляет интерес исследовать вопрос о возможном синергизме флегматизирующих агентов (азота и фторированного углеводорода). Проанализируем данный вопрос для определенности для смесей в точках флегматизации, составы которых определены экспериментально в главе 3 настоящей работы.

Пусть имеется кривая флегматизации для окислительной среды с заданным  $C_{o_2}^0$  (кривая 0), концентрация фторированного углеводорода (HCF) в точке флегматизации для которой составляет  $C_{\Phi}^0$ . Имеется также аналогичная кривая (кривая 1) для  $C_{o_2}^1$  ( $C_{o_2}^1 < C_{o_2}^0$ ), для которой содержание фторированного агента в точке флегматизации составляет  $C_{\Phi}^1$  (поскольку  $C_{o_2}^1 < C_{o_2}^0$ , то  $C_{\Phi}^1 < C_{\Phi}^0$ ). Состав смеси в точке флегматизации кривой 1 можно рассматривать не только с точки зрения флегматизации фторированным углеводородом при горении в окислительной среде с  $C_{o_2}^1$ , но и с точки зрения горения в окислительной среде с  $C_{o_2}^0$ , при флегматизации смесью агентов N<sub>2</sub> и HFC. Тогда смесь в точке флегматизации можно рассматривать состоящей из трех компонентов: HFC с

концентрацией  $C_{\Phi}^{1}$ , окислительная среда с содержанием кислорода  $C_{O_{2}}^{0}$  с концентрацией (100 –  $C_{\Phi}^{1} - C_{\Gamma}^{1}$ )· $\lambda$ , N<sub>2</sub> с концентрацией (100 –  $C_{\Phi}^{1} - C_{\Gamma}^{1}$ )·(1 –  $\lambda$ ) и горючее с концентрацией  $C_{\Gamma}^{1}$ . Здесь  $\lambda$  – мольная доля окислительной среды с содержанием кислорода  $C_{O_{2}}^{0}$  в смеси с азотом, вычисляемая по формуле:

$$\lambda = C_{0_{2}}^{1} / C_{0_{2}}^{0}.$$
(8.69)

Концентрация составного флегматизатора  $C_{\Phi}^{3KCII}$ , полученная на основе анализа кривой 1, составляет таким образом:

$$C_{\Phi}^{\text{\tiny SKCII}} = C_{\Phi}^{1} + (100 - C_{\Phi}^{1} - C_{\Gamma}^{1})(1 - \lambda).$$
(8.70)

Концентрацию составного флегматизатора  $C_{\phi c}^{pac \vee}$  можно оценить также расчетным путем по правилу Ле- Шателье.

Действительно, в этом составном флегматизаторе N<sub>2</sub>+HFC содержания компонентов составляют:

$$C_{\rm N_2} = (100 - C_{\Phi}^{\rm l} - C_{\Gamma}^{\rm l})(1 - \lambda), \qquad (8.71)$$

$$C_{HFC} = C_{\phi}. \tag{8.72}$$

По правилу Ле- Шателье для флегматизаторов [119]:

$$C_{\Phi}^{\text{pacy}} = \frac{C_{N_2} + C_{HFC}}{\frac{C_{N_2}}{C_{\Phi N_2}^0} + \frac{C_{HFC}}{C_{\Phi HFC}^0}},$$
(8.73)

где  $C_{\Phi N_2}^0$ ,  $C_{\Phi HFC}^0$  – флегматизирующие концентрации азота и фторированного углеводорода при горении в окислительной среде с содержанием кислорода  $C_{O_2}^0$ , которые берутся из экспериментальных данных.

Сравнивая величины  $C_{\phi}^{{}_{9}\kappacn}$  и  $C_{\phi}^{{}_{9}acv}$ , можно определить наличие или отсутствие эффекта синергизма флегматизаторов N<sub>2</sub> и HFC. Результаты расчетов представлены в таблице 8.3.

Таблица 8.3 – Результаты расчета величин  $C_{\Phi}^{{}_{\mathfrak{p}}\mathfrak{c}\mathfrak{n}}$  и  $C_{\Phi}^{{}_{\mathfrak{p}}\mathfrak{a}\mathfrak{c}\mathfrak{n}}$ для содержания кислорода в окислительной среде 15 % (об.)

Горючее	Флегматизатор -	Величина содержания составного флегматизатора, % (об,)		
		Эксперимент ( $C_{\Phi}^{_{ m эксп}}$ )	Расчет ( $C_{\Phi}^{\text{расч}}$ )	
CH4	CHF <sub>3</sub>	29,5	25,9	
	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	30,7	27,0	
	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	27,4	24,0	
H <sub>2</sub>	CHF <sub>3</sub>	33,8	32,0	
	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	36,8	40,0	
	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	33,6	37,5	

Видно, что экспериментальные и расчетные величины концентраций составного флегматизатора в точках флегматизации достаточно близки друг к другу, т.е. эффекты синергизма достаточно невелики. Для метана расчетные значения  $C_{\Phi}^{\text{расч}}$  меньше экспериментальных величин  $C_{\Phi}^{\text{эксп}}$ , т.е. имеет место отрицательный синергизм (ослабление влияния флегматизаторов азота и фторированных углеводородов при их смешивании). Для водорода в случае флегматизации посредством CHF<sub>3</sub> имеет место отрицательный, а в случае C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub> и C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> – положительный синергизм. Причины наблюдаемых эффектов требуют дальнейшего исследования.

Выводы к разделу 8.5.

1) Изучены особенности изменения адиабатичесокй температуры горения *T*<sub>ад</sub> околопредельных смесей вида горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь азота и кислорода с концентрацией  $O_2$  15, 20,6 и 25% (об.)) – фторированный углеводород (трифторметан CHF<sub>3</sub>, пентафторэтан  $C_2HF_5$ , перфторбутан  $C_4F_{10}$ ).

2) Найдено, что в отличие от химически инертных флегматизаторов величина *Т*<sub>ад</sub> для указанных смесей изменяется в достаточно широких пределах.

3) В ряде случаев обнаружена корреляция между адиабатической температурой горения и максимальным давлением взрыва.

4) Характер изменения величины  $T_{ad}$  с концентрацией флегматизатора для нижних ветвей кривых флегматизации смесей  $CH_4 - (N_2 - O_2) - \phi$ торированный углеводород и верхних ветвей кривых флегматизации смесей  $H_2 - (N_2 - O_2) - \phi$ торированный углеводород позволяет сделать вывод о том, что в первом случае фторированный агент играет роль дополнительного горючего, а во втором случае – роль дополнительного окислителя.

5) Дана качественная интерпретация полученных результатов.

# 8.6 Влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения смесей водорода и метана с закисью азота и азотокислородными составами

### 8.6.1 Постановка задачи

При горении газов и паров органических соединений в воздухе одними из наиболее эффективными с точки зрения флегматизирующей способности являются галоидуглеводороды, и в особенности соединения с атомами брома [197, 250]. Хотя бромированные соединения ограничены в применении в соответствии с известной Монреальской конвенцией, изучение их ингибирующего влияния на пламена представляет определенный научный интерес для более глубокого понимания механизмов ингибирования процессов горения. Рассмотрим кратко работы, выполненные в указанной области.

В работах [197, 251, 252] рассмотрен механизм ингибирования водородовоздушных пламен. Найдено, что основными реакциями, ответственными за ингибирование, являются процессы:

$$\mathbf{H} + \mathbf{H}\mathbf{B}\mathbf{r} = \mathbf{B}\mathbf{r} + \mathbf{H}_2; \tag{8.XII}$$

$$Br + HBr = H + Br_2; (8.XIII)$$

$$Br + Br + M = Br_2 + M; \qquad (8.XIV)$$

$$\mathbf{H} + \mathbf{Br} + \mathbf{M} = \mathbf{HBr} + \mathbf{M}; \tag{8.XV}$$

$$Br + HO_2 = HBr + O_2. \tag{8.XVI}$$

При этом скорости прямой и обратной реакции (8.XII) во фронте пламени близки друг к другу (т.е. реакция (8.XII) близка к равновесию), а реакция (8.XV) является основным процессом обрыва реакционных цепей.

Кинетические особенности ингибирования пламен горючих газов и паров, состоящих из атомов С, Н, О, изучены в работе [253]. Реакциями, ответственными за ингибирование бром- и йодсодержащими агентами, предложено считать процессы:

$$H + Br(I) + M = HBr(I) + M; \qquad (8.XVII)$$

$$HBr(HI) + (H, O, OH) = Br(I) + (H_2, OH, H_2O).$$
 (8.XVIII)

Более высокие эффективности бром- и йодсодержащих ингибиторов по сравнению с фтор- и хлорсодержащими агентами объяснены более высокими значениями констант скоростей реакций (8.XVIII).

В работах [7, 225] изучено влияние НВг и CF<sub>3</sub>Br на горение предварительно перемешанных пропано- и метановоздушных смесей. Определено, что для околопредельных смесей C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – воздух – НВг нормальная скорость горения приблизительно постоянна для различных содержаний ингибитора [7]. В работе [225] сделан вывод, что в предпламенной зоне пламени CH<sub>4</sub> – воздух – CF<sub>3</sub>Br ингибитор и продукты его взаимодействия с активными центрами конкурируют с реакциями разветвления и продолжения цепей, сдвигая их в высокотемпературную область фронта пламени.

Влияние HBr на самовоспламенение водорода изучено в работах [238, 239, 254]. Отмечено, что реакции (8.XVIII) не могут объяснить наблюдаемые экспериментально эффекты ингибирования. Важной является реакция (8.XVI), приводящая к регенерации ингибитора.

В работе [255] экспериментально исследовано влияние пониженного давления на эффективность ингибирования этилено- воздушных пламен посредством галоидсодержащих соединений, которая определялась по изменению нормальной скорости горения. Найдено, что при снижении давления с 760 до 132 мм рт.ст. эффективность ингибирования посредством CH<sub>3</sub>Br и CH<sub>3</sub>I падает на 40 %. Авторы связывают наблюдаемый эффект с тримолекулярными реакциями обрыва цепей. В работе [145] определены экспериментально нормальные скорости горения смесей CH<sub>4</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) – воздух – CF<sub>3</sub>Br. Сделан вывод о том, что диффузия атомов Н значительно более важна для распространения пламени по сравнению с кислородсодержащими радикалами.

Ингибирование процесса распространения плоского пламени в смесях метана и метанола с воздухом посредством НВг изучено путем численного моделирования в работе [256]. Выявлено, что эффективность ингибирования, оцениваемая по изменению нормальной скорости горения, возрастает с давлением. Найдено, что бедные смеси ингибируются более эффективно, чем стехиометрические и богатые. Этот результат качественно совпадает с полученным экспериментально в работе [145] для пропановоздушных смесей. Указанный эффект объяснен на основе анализа баланса атомов Н во фронте пламени. В бедных неингибированных пламенах концентрация атомарного водорода существенно ниже, чем в стехиометрических и богатых, поэтому одинаковые добавки НВг приводят к относительно более значительному снижению концентрации атомов Н в бедных пламенах.

В работах [257, 258] экспериментально исследованы профили концентраций молекул и радикалов во фронте метановоздушного пламени с добавками CF<sub>3</sub>Br. Найдено, что концентрация атомарного водорода в низкотемпературной области фронта пламени ингибированного пламени существенно ниже, чем для неингибированного. В то же время в высокотемпературной зоне фронта пламени максимальные значения концентрации радикалов H, OH, O мало различаются для обоих пламен. Эффективность ингибитора, оцененная по влиянию на нормальную скорость горения, падает с уменьшением давления ниже атмосферного.

В работе [245] экспериментально исследованы пламена в смесях  $H_2 - O_2 - N_2$ , ингибированных посредством HBr. Найдено, что небольшие количества ингибитора не влияют на термодинамику пламени и химическое равновесие в нем, при этом максимальные температуры во фронтах ингибированного и неингибированного пламен отличаются незначительно. Однако существенно меняются профили температуры и концентраций активных центров, сдвигая зону реакции в сторону более высоких температур.

В работе [259] изучено влияние различных ингибиторов (в том числе и HBr) на верхний концентрационный предел распространения пламени водорода в воздухе и закиси азота. Найдено, что адиабатические температуры горения верхнепредельных смесей возрастает с увеличением концентрации HBr. Однако в случае горения в закиси азота указанный рост существенно менее значителен, чем в случае воздуха, т.е. эффективность ингибирования посредством HBr значительно ниже.

281

В работах [246, 260] изучена роль HBr и HCl в ингибировании пламен. Найдено, что первичными процессами ингибирования HBr являются реакция (8.XII) с дальнейшим протеканием процесса (8.XVI), приводящего к обрыву реакционных цепей. В работе [246] отмечен различный характер влияния ингибиторов в различных частях фронта пламени и, следовательно, на различные характеристики горения (концентрационные пределы распространения пламени, нормальная скорость горения). Если оценивать эффективность ингибирования по изменению концентрационных пределов распространения пламени, то основными реакциями являются процессы (8.XII) и (8.XVI) существенные при относительно низких температурах (900-1200 K). Если же принимать во внимание изменение нормальной скорости горения, то наиболее важны процессы (8.XIII) – (8.XV), существенные при высоких концентрациях активных центров. Здесь же уместно отметить работы [4, 261, 262], в которых выявлена взаимосвязь (зачастую близкая к линейной) между нормальной скоростью горения и максимальной во фронте пламени концентрации атомарного водорода.

В работе [41] изучены вопросы влияния ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени газовых смесей. Рассмотрены на примере C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> реакции, ответственные за ингибирование. Проанализированы причины различия эффективности действия ингибиторов на верхние и нижние концентрационные пределы распространения пламени. При этом при одном и том же количестве ингибитора нижний предел повышается меньше, чем снижается верхний предел.

В работе [21] экспериментально определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее (пропан, изобутан) – разбавитель (1, 2- дибромтетрафторэтан  $C_2F_4Br_2$ , пентафторхлорэтан  $C_2ClF_5$ , дифтордихлорметан  $C_2F_2Cl_2$ ) - закись азота. Показана низкая флегматизирующая эффективность указанных выше галоидированных агентов. Так, флегматизирующие концентрации  $C_2ClF_5$  и  $C_2F_2Cl_2$  могут достигать 40 % (об.) и более, что существенно выше, чем при горении в воздухе. Более того, добавление в смесь горючего и закиси азота небольших (до 10 % (об.)) количеств  $C_2F_4Br_2$  приводит к существенному уменьшению нижнего концентрационного предела распространения пламени. Таким образом, 1, 2 – дибромтетрафторэтан, являющийся одним из наиболее сильных ингибиторов горения органических соединений в воздухе, в данном случае промотирует процессы горения.

На основании проведенного анализа может быть сделан вывод, что влияние бромированных соединений (в частности, бромистого водорода) на горение водорода и органических соединений в азотокислородных окислительных средах и, что особенно характерно, в закиси азота изучено недостаточно, а имеющиеся данные подчас противоречивы. В связи с этим в настоящем разделе ставится задача изучения влияния HBr на нормальную скорость горения водорода в  $N_2O$  и смеси ( $N_2+O_2$ ) с использованием метода численного моделирования распространения плоского пламени.

### 8.6.2 Методика расчета нормальной скорости горения

Для расчета нормальной скорости горения использовалась методика, описанная в разделе 8.3 настоящей работы. Суть этой методики состоит в Численно система уравнений, следующем. решалась описывающих распространение плоского ламинарного пламени, состоящая из уравнений Навье-Стокса и уравнений химической кинетики. Константы скоростей описывались законом Аррениуса. Коэффициенты диффузии И теплопроводности рассчитывались в соответствии с [215]. Термодинамические свойства реагентов и продуктов реакции вычислялись с помощью стандартных полиномов [216]. Расчеты проводили для комнатной температуры и атмосферного давления. Часть кинетической схемы, относящейся к горению H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в воздухе, была апробирована в разделе 8.3 настоящей работы путем сравнения результатов

расчетов зависимостей нормальной скорости горения от состава с экспериментальными данными, опубликованными в литературе [145, 224, 263]. Часть кинетической схемы, связанная с реакциями молекул закиси азота, заимствована из работ [146, 264]. Константы скоростей реакций бромированных продуктов взяты из работ [238, 239, 255]. Расчеты выполнены для кинетической схемы, представленной в таблице 8.1, дополненной данными из указанных выше работ для реакций молекул закиси азота и бромированных соединений (таблица 8.4).

Рассчитывали нормальные скорости горения для смесей  $H_2$  – воздух,  $CH_4$  – воздух,  $H_2 - N_2O$ ,  $CH_4 - N_2O$ ,  $H_2 - (33 \% (ob.) O_2 - 67 \% (ob.) N_2)$ ,  $CH_4 - (33 \% (ob.) O_2 - 67 \% (ob.) N_2)$ ,  $CH_4 - (33 \% (ob.) O_2 - 67 \% (ob.) N_2)$  с добавками и без добавок HBr. Расчеты для окислительных сред, содержащих 33 % (ob.)  $O_2$ , вызваны тем, что закись азота содержит ту же массовую долю кислорода, что и упомянутая азотокислородная смесь.

				Предэкспо-
		Энергия	Темпера-	ненциальный
N⁰	Реакция	активации Еа,	турный	множитель
		ккал/моль	показатель	$Log_{10}A$ ,
				см <sup>3</sup> /с
1.	N <sub>2</sub> O+M=N <sub>2</sub> +O+M	56,7	0	-9,1
2.	N <sub>2</sub> O+O=N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	24,9	0	-10,6
3.	N <sub>2</sub> O+O=2NO	24,9	0	-10,6
4.	N <sub>2</sub> O+H=N <sub>2</sub> +OH	19,9	0	-9,5
5.	N <sub>2</sub> O+H=NH+NO	29,1	0	-8,97
б.	N <sub>2</sub> O+OH=N <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	7,6	0	-11,3
7.	N <sub>2</sub> O+NH=HNO+N <sub>2</sub>	3	0,5	-11,3
8.	HNO+H=H <sub>2</sub> +NO	0	0	-11,1
9.	HNO+OH=H <sub>2</sub> O+NO	0,9	0,5	-9,8
10.	NO+H+M=HNO+M	-0,6	0	-31,96

Таблица 8.4 – Кинетические данные для реакций молекул закиси азота и бромированных соединений

11.	HNO+M=H+NO+M	48,6	-1	-7,1
12.	NO+O+M=NO <sub>2</sub> +M	0	0	-31,8
13.	HNO+HNO=H <sub>2</sub> +2NO	0,9	0	-11,98
14.	HNO+HNO=N <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O	3,7	0	-13,5
15.	N <sub>2</sub> O+NO=NO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	49,8	0	-9,4
16.	NO <sub>2</sub> +O=NO+O <sub>2</sub>	1	0	-10,7
17.	H+NO <sub>2</sub> =NO+OH	1,5	0	-9,3
18.	NH+NO=N <sub>2</sub> +OH	0	0	-11,4
19.	NO <sub>2</sub> +M=NO+O+M	64,3	0	-7,7
20.	OH+NO+M=HNO <sub>2</sub> +M	-1,6	0	-31,6
21.	HNO <sub>2</sub> +M=OH+NO+M	44,8	0	-10,7
22.	HO <sub>2</sub> +NO=NO <sub>2</sub> +OH	-0,24	0	-11,3
23.	HNO+NO=N <sub>2</sub> O+OH	26,1	0	-11,5
24.	H+HBr=H <sub>2</sub> +Br	2,47	0	-9,98
25.	OH+HBr=H <sub>2</sub> O+Br	0	0	-9,78
26.	O+HBr=OH+Br	0	0	-9,78
27.	Br+H2O=HBr+O2	0	0	-9,78
28.	Br+HBr=Br <sub>2</sub> +H	43,2	0	-9,52
29.	Br+Br+M=Br <sub>2</sub> +M	0	0	-32
30.	Br+H+M=HBr+M	0	0	-32

Продолжение таблицы 8.4

### 8.6.2 Результаты расчета и их обсуждение

Результаты расчета нормальной скорости горения смесей без ингибитора представлены в таблице 8.5. При этом, как правило, приведены данные для бедных, богатых и околостехиометрических смесей.

Formation		Концентрация	Нормальная скорость
торючее	Окислительная среда	горючего, % (об.)	горения, м/с
		10	0,39
$H_2$	воздух	30	2,61
		60	2,05
		6	0,25
$CH_4$	воздух	10	0,47
		14	0,18
	N <sub>2</sub> O	10	0,27
$H_2$		40	1,54
		80	0,22
	N <sub>2</sub> O	6	0,35
CH <sub>4</sub>		10	0,55
		14	0,67
	33 % (of.) O <sub>2</sub> –	10	0,40
$H_2$	67 % (об.) N <sub>2</sub>	40	4,70
		80	1,60
	33 % (об.) О <sub>2</sub> – 67 % (об.) N <sub>2</sub>	6	0,40
$CH_4$		20	0,60
		40	0,10

Таблица 8.5 — Результаты расчета нормальной скорости горения смесей без ингибитора

Вначале были выполнены расчеты влияния добавок HBr на нормальную скорость горения *S*<sub>u</sub> смесей H<sub>2</sub> – воздух и CH<sub>4</sub> – воздух, результаты которых представлены на рисунках 8.37, 8.38 в безразмерном виде для удобства дальнейшего анализа.

Величины *S*<sub>ио</sub> для неингибированных смесей приведены в таблице 8.5. Видно, что с увеличением содержания НВг нормальная скорость горения уменьшается, в ряде случаев существенно. Этот факт находится в качественном согласии с имеющимися литературными данными (см., например, [7, 145, 225, 255, 256]). Как и в работе [256] найдено, что бедные метановоздушные смеси ингибируются значительно лучше, чем богатые (рисунок 8.37).



Рисунок 8.37 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения *S<sub>u</sub>/S<sub>uo</sub>* метановоздушных смесей от содержания HBr при концентрации CH<sub>4</sub>: 6 (1), 10 (2) и 14 (3) % (об.)



Рисунок 8.38 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения S<sub>u</sub>/S<sub>uo</sub> водородовоздушных смесей от содержания HBr при концентрации H<sub>2</sub>: 10 (1), 30 (2) и 60 (3) % (об.)

Данный эффект качественно объяснен в работе [256] на основе анализа баланса атомарного водорода во фронте пламени. В бедных смесях концентрации атомов Н существенно ниже, чем в богатых, поэтому присутствие одного и того же количества ингибитора оказывает большее относительное влияние на пламена с низкими [H], т.е. на бедные пламена.

Качественно иная картина наблюдается при ингибировании водородовоздушных смесей, для которых более эффективно ингибируются богатые пламена с концентрацией H<sub>2</sub> 60 % (об.) (рисунок 8.38).

Вообще говоря, ингибирование горения посредством добавок HBr может реализовываться путем инициирования гибели активных центров как в высокотемпературной области фронта пламени, так и в предпламенной зоне. В случае горения метана в предпламенной зоне фронта пламени, где происходит превращение метана в такие продукты, как СО, Н<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, гибель активных центров происходит в основном в реакциях (8.VIII) – (8.X), которые превалируют ингибитором с (например, (8.XII)). Поэтому нал реакциями реакция ингибирование горения посредством HBr происходит метана В высокотемпературной зоне фронта пламени, в которой CO окисляется до CO<sub>2</sub> в режиме цепного взрыва.

В случае горения водорода реакции самоингибирования отсутствуют. Поэтому существенное ингибирование окисления водорода посредством HBr реализуется не только в высокотемпературной области, но и в предпламенной зоне. При низких (до 900 К) температурах химическое равновесие реакции (8.XII) сдвинуто вправо. Поэтому чем больше атомов Н диффундирует в предпламенную зону, тем больше их вступает в реакцию (8.XII) с образованием атомарного брома, приводящего к обрыву реакционных цепей в процессах (8.XIV) – (8.XVI).

В предпламенной зоне водородовоздушного пламени атомы Н в значительной степени вступают в реакцию (8.IV), давая радикал HO<sub>2</sub>, приводящий к обрыву цепей в процессе (8.XVI).

При этом эффективная скорость обрыва нелинейна по концентрации атомов Н, поскольку как [Br], так и [HO<sub>2</sub>] линейно зависят от [H], тем самым скорость
реакции (8.XVI), описываемая выражением  $W_{8.XVI} = k_{8.XVI}$ [Br][HO<sub>2</sub>], квадратично зависит от [H]. Как было сказано выше, в богатых пламенах концентрация атомарного водорода выше, чем в бедных, поэтому богатые водородовоздушные пламена ингибируются посредством HBr более эффективно, чем бедные.

Сказанное выше качественно подтверждается данными, представленными 8.39, рисунке где показана зависимость максимальной по фронту на водородовоздушного пламени концентрации атомарного [H]<sub>max</sub>, водорода связанной, согласно [11, 261, 262], с нормальной скоростью горения. Видно, что величина [H]<sub>max</sub> падает с увеличением [HBr] для богатых пламен значительно сильнее, чем для бедных.



Рисунок 8.39 – Зависимость максимальной во фронте пламени смеси H<sub>2</sub> – воздух – НВг концентрации атомарного водорода [H]<sub>max</sub> от содержания бромистого водорода при концентрации H<sub>2</sub>: 10 (1), 30 (2) и 60 (3) % (об.)

Как отмечено выше, эффективность ингибирования по аналогии с работой [256] оценивалась по изменению нормальной скорости горения при добавлении ингибитора в горючую смесь. В то же время эффективность ингибирования может быть оценена и по изменению других параметров воспламенения и горения (например, концентрационных пределов распространения пламени, температуры

самовоспламенения, минимальной энергии зажигания и т.д.), при этом совершенно не очевидно, что указанные оценки будут одинаковыми для одного и того же ингибитора. Так, например, в работе [41] рассмотрено в общем виде влияние ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени. Найдено, что при одном и том же количестве ингибитора нижний предел повышается меньше, чем снижается верхний предел. Качественно аналогичные результаты получены и в других исследованиях (см., например, [20]).

На рисунках 8.40, 8.41 представлены зависимости нормальной скорости горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – HBr и H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O – HBr от концентрации ингибитора HBr для различных содержаний горючего в смеси.



Рисунок 8.40 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения  $S_u/S_{uo}$  смеси CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O – HBr от содержания бромистого водорода при концентрации CH<sub>4</sub>: 10 (1), 20 (2) и 40 (3) % (об.)

Видно, что по сравнению с воздушными смесями (рисунок 8.37, 8.38) эффективность ингибирования бромистым водородом оказывается существенно ниже. Действительно, для воздушных смесей нормальная скорость горения уменьшается в 5 раз при концентрациях HBr несколько % (об.), в то время как для смесей, в которых окислителем является закись азота, указанная характерная концентрация ингибитора находится в диапазоне от 15 % (об.) (смесь, содержащая 60 % (об.) H<sub>2</sub>) до 45 % (об.) (смесь, содержащая 40 % (об.) CH<sub>4</sub>).



Рисунок 8.41 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения  $S_u/S_{uo}$  смеси  $H_2 - N_2O$  – HBr от содержания бромистого водорода при концентрации  $H_2$ : 10 (1), 40 (2) и 60 (3) % (об.)

Значительно более низкая ингибирующая эффективность HBr по отношению к пламени  $H_2 - N_2O$  отмечена также в работе [259] (здесь эффективность оценивалась по влиянию добавки на концентрационные пределы распространения пламени). Более того, в работе [21] показано промотирующее влияние 1,2- дибромтетрафторэтана на горение бедных смесей  $C_3H_8 - N_2O$  и  $C_4H_{10} - N_2O$  (величина нижнего предела существенно падала с добавлением в горючую смесь  $C_2F_4Br_2$ ).

Из рисунков 8.40, 8.41 видно также, что эффективность ингибирования горения смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O слабо зависит от состава смеси, в то время как богатые смеси H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O ингибируются значительно лучше, чем бедные и стехиометрические.

Одной из возможных причин низкой ингибирующей эффективности HBr по отношению к горению смесей CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O может быть то обстоятельство, что закись азота является более активным окислителем по

сравнению с воздухом (массовая доля кислорода в N<sub>2</sub>O заметно превышает соответствующую величину для воздуха). Для проверки влияния этой причины были проведены расчеты нормальной скорости горения смесей CH<sub>4</sub> – (67 % (об.) N<sub>2</sub> – 33 % (об.) O<sub>2</sub>) – HBr и H<sub>2</sub> – (67 % (об.) N<sub>2</sub> – 33 % (об.) O<sub>2</sub>) – HBr, в которых окислителем является азотокислородная смесь, содержащая ту же массовую концентрацию кислорода, что и закись азота. Результаты расчетов представлены на рисунках 8.42, 8.43.



Рисунок 8.42 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения  $S_u/S_{uo}$  смеси CH<sub>4</sub> – (67 % (об.) N<sub>2</sub> – 33 % (об.) O<sub>2</sub>) – HBr от содержания бромистого водорода при концентрации CH<sub>4</sub>: 6 (1), 20 (2) и 40 (3) % (об.)

Сравнивая рисунки 8.37, 8.38 с рисунками 8.42, 8.43 можно сделать вывод о качественном подобии приведенных на них данных, за исключением более высоких (но заметно более низких по сравнению со случаем горения в закиси азота) величин [HBr], при которых нормальная скорость горения падает в 5 раз по отношению к неингибированному пламени. Таким образом, повышенная по отношению к воздуху массовая концентрация кислорода в закиси азота не может являться основной причиной низкой ингибирующей способности HBr для смесей  $CH_4 - N_2O$  и  $H_2 - N_2O$ .



Рисунок 8.43 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения  $S_u/S_{uo}$  смеси H<sub>2</sub> – (67 % (об.) N<sub>2</sub> – 33 % O<sub>2</sub>) – HBr от содержания бромистого водорода при концентрации H<sub>2</sub>: 10 (1), 40 (2) и 80 (3) % (об.)

Для анализа причин низкой эффективности бромистого водорода по отношению к пламенам CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O рассмотрим кратко результаты исследований реакционного механизма горения водорода в закиси азота [149]. Пламя H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>O изучено экспериментально при его стабилизации на круглой горелке. Выделены две реакционные зоны: а) низкотемпературная (не имеет свечения в видимой части спектра) с температурой до 1700 К, в которой реализуются реакции  $H_2 + OH = H_2O + H$ ,  $H_2 + O = OH + H$ ,  $H + O_2 = OH + O$ , H = OH + O, H = OH + O, H = OH + OHN<sub>2</sub>O = N<sub>2</sub> + OH; б) высокотемпературная (отличается желтым свечением), в которой происходит мономолекулярный распад закиси азота  $N_2O = N_2 + O c$ дальнейшим образованием O<sub>2</sub> и NO. Молекулы O<sub>2</sub> и атомы O диффундируют из высокотемпературной зоны превращения закиси азота в низкотемпературную зону окисления H<sub>2</sub> и там расходуются в реакциях, типичных для горения водорода эти реакции ингибируются Именно бромистым В воздухе. водородом. Единственным существенным отличием является наличие в низкотемпературной молекул N<sub>2</sub>O, обусловливающих протекание дополнительного зоне (по отношению к горению в воздухе) процесса продолжения цепей:

$$\mathbf{H} + \mathbf{N}_2 \mathbf{O} = \mathbf{N}_2 + \mathbf{O}\mathbf{H},\tag{8.XIX}$$

конкурирующего с реакцией (8.IV), приводящей с определенной вероятностью к обрыву цепей. Вероятно, этим и вызвана более низкая ингибирующая способность HBr при горении в закиси азота. Важная роль реакций продолжения цепей в определении критических условий возникновения цепного взрыва была отмечена ранее в работе [265].

Как отмечено выше, эффективность ингибитора определяется не только его химической природой и концентрацией в горючей смеси, но и тем, по какому параметру она оценивается (нормальная скорость горения, концентрационные пределы распространения пламени И т.п.). Например, эффективность ингибирования горения метановоздушных смесей посредством бромистого водорода, оцениваемая по нормальной скорости горения, для бедных смесей оказывается выше, чем для богатых [256]. В то же время ингибирование богатых смесей, оцениваемое по изменению концентрационных пределов распространения пламени, осуществляется более эффективно, чем бедных смесей [41]. Вероятная причина этих различий состоит в следующем. Нормальная скорость горения коррелирует с максимальной во фронте пламени концентрацией атомарного водорода [H]<sub>max</sub> [4, 261, 262]. В свою очередь величина [H]<sub>max</sub> определяется химическими процессами в уже развившемся горении, т.е. в относительно высокотемпературной части фронта пламени. Концентрационные пределы распространения пламени определяются конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей [41], реализуемой при более низких температурах по сравнению с теми, при которых наблюдается максимум концентрации атомарного водорода [197]. Поскольку нормальная скорость горения и концентрационные распространения пламени определяются физикопределы химическими процессами, реализуемыми в различных областях фронта пламени, вполне резонно ожидать, что эти процессы будут по- разному ингибироваться одной и той же добавкой. Интересно отметить, что добавки HBr к водородовоздушным

смесям могут в зависимости от температуры и давления как ингибировать, так и промотировать окисление водорода в воздухе [238].

Выводы к разделу 8.6.

1) Путем численного моделирования распространения плоского пламени с детальным учетом химической кинетики и процессов переноса изучено влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения водорода и метана с воздухом, закисью азота и азотокислородной смесью с содержанием O<sub>2</sub> 33 % (об.).

2) Найдено, что бедные метановоздушные смеси ингибируются более эффективно, чем богатые, в то время как для водородовоздушных смесей наблюдается обратная тенденция.

3) Выявлена существенно более низкая ингибирующая эффективность HBr по отношению к пламенам с закисью азота по сравнению с пламенами как воздушных смесей, так и смесей, в которых окислителем является азотокислородный состав, содержащий 33 % (об.) О<sub>2</sub>.

4) Представлена качественная интерпретация полученных результатов, основанная на анализе химических процессов при горении указанных выше смесей.

# 8.7 О природе концентрационных пределов распространения пламени в парогазовых смесях

Природе концентрационных пределов распространения пламени (КПР) на протяжении почти полутора веков уделяется серьезное внимание. Одними из первых следует признать работы [266, 267], в которых существование КПР объясняется условиями передачи тепла от сгоревшего газа в свежую смесь. С развитием представлений о механизме химических реакций в пламени исследователи стали уделять больше внимания роли активных центров (атомов и радикалов) во фронте пламени, что, в первую очередь, связано с работами Н.Н.Семенова (см., например, [187]) и ученых его научной школы. Тем не менее, наибольшее распространение получила так называемая тепловая теория распространения пламени (см., например, [121, 129, 154, 188, 229, 268 – 270]). Согласно этой теории, решающим фактором, определяющим как существование, так и значения КПР, являются теплопотери из фронта пламени. Потери тепла имеют различную природу (радиационные, кондуктивные, конвективные), однако их влияние на процесс распространения пламени качественно одинаково и сводится к снижению температуры пламени, скорости его распространения и в конечном счете к его гашению.

Тепловая теория распространения пламени широко использовалась и до сих пор используется при анализе результатов экспериментов. Так, с ее помощью удалось объяснить различие в величинах КПР при распространении пламени снизу вверх и сверху вниз [123, 271, 272], зависимость пределов распространения пламени от диаметра реакционного сосуда [17, 271], работу огнепреградителей и т.п. Однако несмотря на достижения тепловой теории, с ее помощью нельзя объяснить ряд важных эффектов, проявляющиеся при распространении пламени, которые проанализированы в работах [41, 265, 273]. К этим эффектам следует отнести: прежде всего, не объясняется сам факт горения, поскольку валентнонасыщенные соединения между собой не могут реагировать и не реагируют со скоростью, необходимой для саморазогрева. В тепловой теории реакции совершенно произвольно считают, что реакция одностадийная, также без основания приписывают реакции горения первый или второй порядок, по величине измеренной скорости с использованием необоснованно принятого простого типа рассчитывают фиктивную уравнения реакции «константу скорости», лишенную физического смысла и имеющую предэкспонент, в тысячи раз превышающий частоту двойных столкновений, а также «энергию активации», меняющуюся с температурой и с концентрацией смеси. Принимался нулевой порядок реакции горения газов, вопреки закону сохранения энергии. Поэтому

теория теплового горения в том виде, в каком она излагалась, противоречит экспериментальным данным, закону сохранения энергии. Кроме того, есть ряд экспериментально наблюдаемых фактов, которые принципиально невозможно объяснить с позиции тепловой теории горения:

- несоответствие величин концентрационных пределов распространения пламени значениям мольных теплот сгорания;

- влияние малых примесей ингибиторов на величины пределов, зависящее от химических свойств ингибиторов;

- гистерезисы концентрационных пределов распространения пламени.

Работы [41, 265, 273] содержат детальную критику тепловой теории. Целью же настоящего раздела является анализ относительной роли физических (теплопотери) и химических (разветвленный характер реакции горения) факторов в формировании концентрационных пределов распространения пламени в парогазовых смесях.

В работах [274 – 276], посвященных численному моделированию распространения пламени в метановоздушных и водородовоздушных смесях с детальным учетом процессов теплопроводности, диффузии и химической кинетики, путем варьирования коэффициентов теплопроводности и диффузии установлено, что уменьшение коэффициента теплопроводности до очень низких значений (до 1000 раз меньших их реальной величины) практически не сказывается на величине нормальной скорости горения. В то же время аналогичное уменьшение коэффициентов диффузии всех компонентов смеси (включая промежуточные продукты, в том числе атомы и радикалы) приводит к существенному падению нормальной скорости горения и в некоторых случаях к невозможности распространения пламени. Этот результат вряд ли может быть объяснен с позиций тепловой теории распространения пламени, так как теплопроводность согласно результатам указанных работ не оказывает заметного влияния на один из важнейших параметров распространения пламени в газовых смесях – нормальную скорость горения. В то же время этот факт дает основание считать, что при распространении пламени существенное значение имеет

диффузия активных центров. При этом нормальная скорость горения в значительной степени определяется максимальной концентрацией активных центров в зоне реакции [H]<sub>max</sub>. Так, в работе [262] показана линейная зависимость между нормальной скоростью горения S<sub>u</sub> и максимальной по фронту пламени концентрацией атомарного водорода [H]<sub>max</sub>. Поскольку эта концентрация неравновесна, необходимо детально существенно учитывать кинетику химических реакций во фронте пламени, чего не делается в рамках тепловой теории, описывающей чаще всего скорость химической реакции с помощью аррениусовской зависимости. Качественно близкий результат получен в работе [140], где показано, что зависимости S<sub>u</sub> и [H]<sub>max</sub> от концентрации ингибитора подобны.

Известно, что горение большинства газов в воздухе является разветвленным цепным процессом [41, 265, 273]. Попытки учесть этот факт при объяснении существования КПР делались в работах [277, 278] в рамках цепной теории распространения пламени. Критерием предела предлагалось считать равенство скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей во фронте пламени (концепция цепной теории распространения пламени). На основе этих представлений с учетом двухстадийности процесса горения органических соединений в воздухе (в первой стадии, реализующейся в предпламенной зоне, исходное горючее окисляется до СО и H<sub>2</sub>O, во второй стадии, протекающей в зоне реакции, оксид углерода сгорает до CO<sub>2</sub> [196]) в работах [279 – 282] предпринята попытка связать критические условия горения СО во фронте пламени с концентрационными пределами распространения пламени. Исследование кинетики элементарных стадий этого процесса позволила сделать вывод о том, что критическая температура перехода окисления СО из стадии медленного окисления в стадию цепно-теплового взрыва связана с величинами нижних концентрационных пределов распространения пламени.

Появление новых экспериментальных данных позволило уточнить роль некоторых элементарных процессов горения СО. Были вычислены адиабатические температуры горения  $T_{anco}$  смесей органических соединений с воздухом нижнепредельного состава до СО и  $H_2O$  [283]. Оказалось, что значения  $T_{aqCO}$  являются практически постоянными внутри заданного класса органических соединений. При этом обычная адиабатическая температура горения нижнепредельных смесей изменяется в гораздо более широких пределах.

В работе [131] отмечено, что точкам флегматизации (пиковым точкам кривых, отображающих концентрационную область распространения пламени смесей вида органическое горючее – воздух – флегматизатор) отвечают смеси, стехиометрические относительно сгорания до СО и H<sub>2</sub>O (а не до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, как это следовало бы из представлений тепловой теории) при использовании такого флегматизатора, как азот. В работе [205] эта закономерность была обнаружена и для флегматизаторов других типов.

Указанные закономерности, связанные с двухстадийностью процесса соединений горения органических В воздухе, вряд ЛИ могут быть удовлетворительно объяснены с позиций тепловой теории распространения пламени. В то же время приведенные факты находят естественное объяснение с позиций цепной теории [197, 205]. Независимо от вида органического горючего, основными реакциями, определяющими скорость химических превращений во фронте пламени, являются процессы  $H + O_2 = OH + O u OH + CO = CO_2 + H$ . При этом бедные и околостехиометрические пламена могут быть в принципе описаны горением смесей H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, для которых существует критическая температура перехода медленного окисления СО в цепно- тепловой взрыв, определяемая особенностями кинетики окисления существовании водорода. Ο такой критической температуры говорит также работа [284].

Как известно, нормальная скорость горения на пределах имеет ненулевое значение [121]. Тепловая теория распространения пламени качественно объясняет это явление наличием теплопотерь из фронта пламени, в то время как в рамках представлений цепной теории величина этой скорости равна нулю [277, 278]. Однако и в рамках цепной теории можно удовлетворительно объяснить ненулевое значение *S*<sub>u</sub> на пределе. Как отмечено выше, на границе зоны реакции и предпламенной зоны температура составляет некоторое критическое значение, при достижении которой в результате перехода медленного окисления в цепнотепловой взрыв скачкообразно изменяется скорость химической реакции, и поэтому нормальная скорость горения скачкообразно достигает некоторого ненулевого значения. Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в разделе 8.8 настоящей работы.

Bce изложенные аргументы говорят тепловая теория 0 TOM, ЧТО распространения пламени не в состоянии объяснить большое количество наблюдаемых экспериментальных фактов. Тем не менее, возникает вопрос: какую роль играют теплопотери в формировании концентрационных пределов распространения пламени и могут ли существовать указанные пределы без теплопотерь? На первый вопрос ответ достаточно очевиден. Как показано выше, если пределы существуют, то их величины определяются в основном конкуренцией процессов разветвления и обрыва реакционных цепей (если, является разветвленным конечно, реакция горения цепным процессом). Выражение «в основном» использовано для того, чтобы показать, ЧТО теплопотери могут влиять на величины пределов вплоть до полного прекращения распространения пламени (например, в случае огнепреградителей). Для ответа на второй вопрос представим себе гипотетическую ситуацию, когда все теплопотери (включая как кондуктивные, так и радиационные) отсутствуют. Возможно ли при этом распространение пламени? Хотя проверить это экспериментально вряд ли возможно, отрицать такую возможность нельзя. При этом, безусловно, толщина фронта пламени будет весьма велика и превысит любые разумные размеры экспериментальных установок.

Как известно, для распространения пламени скорость тепловыделения во фронте пламени должна превышать скорость теплопотерь (для простоты мы намеренно не рассматриваем производные этих скоростей по температуре). Когда концентрация горючего ниже нижнего концентрационного предела (нижний предел выбран для примера), скорость теплопотерь в реальных экспериментальных установках превышает скорость тепловыделения. Когда мы достигаем предельной концентрации горючего, вследствие цепного характера горения скорость тепловыделения скачком возрастает (наличие скачка принципиально важно) и превышает скорость теплопотерь. Пламя получает возможность распространяться. Однако если теплопотери велики (как, например, в случае огнепреградителей), скачка скорости тепловыделения может быть недостаточно для превышения скорости теплопотерь, и пламя не будет распространяться.

Полезно привести примеры коренных закономерностей горения газов, принципиально не описываемых теорией теплового горения. Эта теория базируется, только на модели реакций, протекающих при участии только валентно- насыщенных молекул. При этом рассматривается одностадийная реакция. Теория принципиально не объясняет, например, приведенные ниже фундаментальные факты. Факт протекания процессов горения, взрыва и детонации газов, т.е. факт горения.

Действительно, энергии активации реакций, как правило, не превышают 45 ккал/моль, а предэкспоненциальные множители констант скорости, естественно, не могут превышать частоту столкновений, хорошо известную из кинетической теории газов. Между тем, в тепловой теории они в тысячи раз больше частоты двойных столкновений. В результате этого при реальных энергиях активации и предэкспоненциальных множителях характеристическое время (т.е. время уменьшения исходной концентрации в е раз) таких реакций в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода. Поэтому, эта модель не обеспечивает даже сколько-нибудь заметный саморазогрев газовой смеси. В итоге реальные скорости реакций горения в тысячи раз больше, чем традиционная модель может обеспечить. Даже если рассматривать не характеристическое время, а время расходования исходного горючего лишь на 2 %, то это время тоже при больше температурах горения оказывается на дватри порядка продолжительности горения. Таким образом, тепловая теория горения никак не объясняет сам факт горения газов.

В силу сказанного выше теория не объясняет даже с качественной стороны основные закономерности горения, в том числе: распространение пламени,

представляющее собой послойное воспламенение, сильную зависимость скорости реакций горения от температуры, не соответствующую формуле Больцмана и т.п.

Тепловая теория не объясняет также наличие двух режимов развившегося горения, одним из которых является цепно-тепловой взрыв. Не объясняет эта теория и влияние ингибиторов на цепно- тепловой взрыв, влияние на процесс горения вне области цепно- теплового взрыва. Не описывает многое из закономерностей цепно- теплового взрыва.

Подводя вышесказанному, констатировать ИТОГ можно следующее. Тепловая теория распространения пламени, предложенная в середине 20-го века и являвшаяся в то время, безусловно, прогрессивной, не может удовлетворительно объяснить ряд наблюдаемых экспериментально явлений и вследствие этого имеет весьма ограниченную область применения. С ее помощью вряд ли возможно удовлетворительно предсказать величины концентрационных пределов распространения пламени. Цепная теория позволяет более точно предсказать величины КПР (например, на основе представлений о двухстадийном характере горения органических соединений в воздухе [249, 283, 285]). Однако утверждение о том, что только кинетика химических реакций без учета теплопотерь способна объяснить существование КПР, вряд ли верно. Поэтому может быть сделан вывод о том, что теплопотери обусловливают существование пределов и в определенной степени влияют на них. Величины же пределов определяются в основном кинетикой химических реакций и в первую очередь критической температурой перехода медленного окисления в цепно- тепловой взрыв.

### 8.8 Об эмпирическом правиле постоянства нормальной скорости горения газов и паров на пределах распространения пламени

Как известно [121], пламя в газовых смесях не может распространяться с очень малыми скоростями. Обычно вблизи концентрационных пределов

распространения пламени нормальная скорость горения составляет несколько сантиметров в секунду. Тепловая теория распространения пламени объясняет это частности, наличием теплопотерь (в теплоотдачей излучением при распространении пламени в сосудах достаточно большого объема [121] или кондуктивно - конвективными теплопотерями [286]). При этом в ряде исследований утверждается, что нормальная скорость горения смеси, по своему составу близкой к концентрационным пределам распространения пламени (околопредельных смесей), практически не зависит от состава смеси (нижний или верхний предел рассматривается, есть ли в смеси инертные или химически активные флегматизаторы и т.п.). В других исследованиях показано, что нормальная скорость горения околопредельных смесей может зависеть от перечисленных выше факторов. Тем самым можно констатировать, что единого мнения о постоянстве нормальной скорости горения околопредельных смесей нет. В связи с этим настоящий раздел посвящен рассмотрению указанного вопроса.

Рассмотрим вначале работы, в которых отмечается приблизительное постоянство нормальной скорости горения околопредельных смесей. В работе [287] на основе представлений о доминировании кондуктивно – конвективных теплопотерь получена формула для нормальной скорости горения на пределе *S*<sub>u</sub>:

$$S_u = \left(\frac{2 \cdot \alpha \cdot g \cdot \rho_b}{\rho_u}\right)^{\frac{1}{2}},\tag{8.74}$$

где *α* – эффективный коэффициент диффузии;

g – ускорение свободного падения;

ρ<sub>b</sub> и ρ<sub>u</sub> – плотности продуктов сгорания и несгоревшей смеси.

При этом утверждается, что нормальная скорость горения на пределе составляет 6-8 см/с. На пределе оказывается постоянной и видимая скорость распространения пламени *S*<sub>L</sub>. Качественно аналогичный результат получен в работе [7], где получена формула для видимой скорости распространения пламени *S*<sub>L</sub> снизу вверх в трубе вблизи предела:

$$S_L = 0.464 \cdot (g \cdot r)^{\frac{1}{2}},$$
 (8.75)

где *г* – радиус трубы.

В этой же работе измерены нормальные скорости горения смесей пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) – воздух – бромистый водород (HBr) при распространении пламени в трубе диаметром 5 см. В начале измеряли фотодатчиками видимую скорость распространения пламени, фотографировали пламя с целью определения его формы и размеров и затем вычисляли нормальную скорость горения. Оказалось, что для всех околопредельных смесей, соответствующих кривой флегматизации, нормальная скорость горения составляла около 10 см/с независимо от того, что адиабатическая температура горения в зависимости от состава смеси изменялась в пределах от 1590 до 2100 К. Данный факт авторы [7] объяснили на основе представлений равенстве на пределе скорости конвективного подъема пузырька видимой скорости распространения фронта горения. В работе [200] утверждается, что вблизи нижнего предела независимо от вида исходного органического горючего газа высокотемпературная реакция, определяющая скорость пламени, заключается во взаимодействии оксида углерода CO и кислорода O<sub>2</sub>, из чего можно сделать вывод о постоянстве нормальной скорости горения на пределе. Приблизительное постоянство нормальной скорости горения на пределе для смесей пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) – воздух – трифторбромметан (CF<sub>3</sub>Br) обнаружено экспериментально в работе [145] при изучении распространения пламени сверху вниз в трубе. В работе [123] изучена зависимость нормальной скорости горения  $S_{u}$ вблизи верхнего предела для смесей H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> от концентрации азота в смесях с наличием небольших количеств HBr (0,23% (об.)). Найдено, что ДЛЯ околопредельных смесей величина S<sub>u</sub> составляет 10-15 см/с независимо от соотношения концентраций водорода и кислорода в исходной смеси. Приблизительное постоянство нормальной скорости горения околопредельных смесей отмечено также в работах [138, 139]. В работе [137] изучены особенности распространения пламени в смесях горючих газов с воздухом и парами хладонов при распространении пламени сверху вниз, когда фронт пламени является почти плоским, и видимая скорость распространения пламени близка к нормальной скорости горения. Изучены околопредельные смеси пропана и пропилена с 1, 1, 2 – трифтортрихлорэтаном  $C_2F_3Cl_3$  и 1, 2 – дибромтетрафторэтаном  $C_2F_4Br_2$ . Оказалось, что нормальные скорости горения для смесей, отвечающих нижним ветвям кривых флегматизации, близки друг к другу и составляют около 10 см/с. Нормальные горения, отвечающие верхним скорости ветвям кривых флегматизации, также близки друг к другу, однако составляют около 26 см/с. Причины указанного различия неясны. В главе 3 настоящей работы экспериментально изучено влияние фторированных углеводородов на скорость горения околопредельных смесей нормальную вида метан окислительная среда (смесь азота и кислорода с содержанием последнего в окислителе 15, 20,6 и 25% (об.)) – фторированный углеводород (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, С<sub>4</sub>F<sub>10</sub>). Несмотря на достаточно большой разброс данных, не наблюдается сколько- нибудь регулярных изменений нормальной скорости горения с ростом концентраций фторированных флегматизаторов, которая составляет около 10 см/с.

В то же время имеются публикации, в которых говорится о невыполнении правила постоянства нормальной скорости горения околопредельных газовых смесей. В работе [127] экспериментально изучено распространение пламени сверху вниз в околопредельных смесях водород – кислород – азот в трубах диаметром 2,5 и 5,1 см. Показано, что критерии постоянства нормальной скорости горения S<sub>u</sub> околопредельных смесей не выполняется. Величина S<sub>u</sub> изменялась в пределах от 8 до 15 см/с, достигая минимума для стехиометрических смесей. В работе [137] хотя и обнаружено приблизительное постоянство нормальной скорости горения околопредельных смесей, близких по составу к нижним и верхним концентрационным пределам соответственно, однако значение S<sub>u</sub> для нижнепредельных и верхнепредельных смесей различаются существенно (10 и 26 см/с соответственно). В главе 3 настоящей работы изучено влияние фторированных углеводородов (CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>) на нормальную скорость горения богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда –

фторированный углеводород при содержании кислорода в азотнокислородной окислительной среде 15, 26,6 и 25% (об.) соответственно. Найдено, что правило постоянства нормальной скорости горения не выполнятся (значения *S<sub>u</sub>* изменяются от 10 до 60 см/с).

Как следует из приведенного выше краткого анализа, нормальная скорость горения околопредельных смесей далеко не всегда подчиняется правилу приблизительного постоянства. При этом возникает вопрос: а должна ли нормальная скорость горения околопредельных смесей быть постоянной? Для ответа на этот вопрос проанализируем взаимосвязь нормальной скорости горения и кинетики химических реакций во фронте пламени.

В работе [4] путем численного моделирования распространение пламени в смесях водород – кислород – азот найдено, что нормальная скорость горения линейно зависит от максимальной по фронту пламени концентрации атомов Н. Аналогичный результат был получен в работе [262] для случая горения метана в воздухе. В работе [288] утверждается, что скорость пламени определяется конкуренцией реакции атомов Н во фронте пламени и диффузии этих атомов в В работе [289] предпламенную зону. найдено, бедных что В И околостехиометрических пламен в системе H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> +N<sub>2</sub> теплопроводность не играет существенной роли в распространении пламени, основной вклад дает диффузия атомов Н. Качественно близкие результаты получены в работах [275, 276], где путем численного моделирования распространения плоского пламени в смесях H<sub>2</sub> + воздух и CH<sub>4</sub> + воздух с детальным учетом кинетики химических реакций и процессов переноса показано, что решающую роль в распространении пламени играет диффузия активных центров. В работах [150, 290] изучено горение полностью фторированных углеводородов (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>) в кислороде, в котором ведущими активными центрами являются атомы F. Найдено, что зависимость нормальной скорости горения от состава смеси имеет максимум не для тех концентраций фторированных углеводородов, при которых температура пламени максимальна, а для тех их концентраций, для которых максимально содержание атомов F во фронте пламени. В работе [291] найдено,

что для пламен  $C_3H_8 - O_2$  и  $H_2 - O_2$  максимум концентрации атомов H в зависимости от состава наблюдается для слегка богатых смесей (коэффициент избытка горючего  $\varphi$  составляет 1,11 для пропанового пламени и 1,25 для водородного). Необходимо отметить, что при этих же значениях  $\varphi$  наблюдаются обычно максимумы нормальной скорости горения в зависимости от концентрации горючего (см., например, работу [145] для пропановоздушных смесей и работу [224] для водородовоздушных смесей). В работе [292] также отмечена взаимосвязь нормальной скорости горения и концентрации атомов H во фронте пламени.

Приведенные выше результаты работ различных исследователей говорят о взаимосвязи между нормальной скоростью горения и максимальной во фронте пламени концентрацией активных центров, наиболее существенных для протекания химических реакций (чаще всего речь идет о концентрации атомарного водорода). В связи с этим представляет интерес рассмотреть влияние кинетики химических реакций во фронте пламени на концентрацию атомарного водорода.

В соответствии с представлениями, развитыми в работе [196], горение органических соединений в воздухе идет в две стадии. В первой, характерной для предпламенной зоны, исходные горючие окисляются до СО и H<sub>2</sub>O. Во второй, типичной для высокотемпературной зоны, СО окисляется до CO<sub>2</sub>, причем окисление идет в режиме цепочно- теплового взрыва и концентрации радикалов достигают максимальных значений. Эти представления более подробно развиты в работе [197] и получили экспериментальное подтверждение в работе [225].

Согласно [197], во фронте пламени существует температура  $T_i$ , когда исходный углеводород полностью израсходован, и скорость генерации активных центров становится положительной. Для таких исходных горючих, как H<sub>2</sub> и CO, величина  $T_i$  существенно ниже, чем для углеводородов, что объясняется тем обстоятельством, что в пламенах H<sub>2</sub> – воздух и CO – воздух нет превращений углеводородного горючего в предпламенной зоне. При этом реализуется тесная связь химической кинетики (условий цепного взрыва в системе H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) и

концентрационных пределов распространения пламени. В случае бедных смесей величина *T<sub>i</sub>* по сути определяет значение нижнего концентрационного предела распространения пламени. В то же время при температурах выше T<sub>i</sub> во фронте пламени происходит генерация активных центров (в том числе и атомов Н, которых, было максимальная концентрация как ЭТО отмечено выше. взаимосвязана с нормальной скоростью горения). При этом совершенно неочевидно, почему максимальная концентрация атомов Н должна быть одинакова для различных околопредельных пламен, для которых величины T<sub>i</sub> и, следовательно, скорости генерации атомов Н разные.

В рамках изложенных представлений становится понятным, почему нормальные скорости горения бедных околопредельных смесей органических соединений с воздухом приблизительно одинаковы. Действительно, как отмечено выше [197], химическая кинетика в высокотемпературной части фронта пламени этих смесей характеризуется, по сути, горением оксида углерода в присутствии H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. При этом, как показано в работах [131, 283], адиабатические температуры при сгорании нижнепредельных смесей органических соединений с воздухом до СО и H<sub>2</sub>O приблизительно одинаковы. Отсюда можно сделать вывод, что и скорость генерации активных центров (в том числе и атомов Н) будут олинаковы. Из высокотемпературной части фронта пламени атомы Н расходуются в основном за счет диффузии в низкотемпературную часть, где они инициируют химические превращения исходной смеси до CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (в основном до СО и H<sub>2</sub>O [197]), т.е. скорости расходования атомов Н приблизительно одинаковы. Поскольку скорости генерации и расходования атомов Н в высокотемпературной части фронта пламени близки для различных бедных околопредельных смесей, близки будут и максимальные концентрации атомов Н. Отсюда следует, как показано выше, близкие значения нормальных скоростей горения бедных околопредельных смесей.

Исходя из изложенного выше можно качественно объяснить, почему нормальные скорости горения водородовоздушных смесей (независимо от состава) оказываются выше, чем для смесей углеводородов с воздухом. Действительно, скорость брутто- реакции во фронте пламени, определяющей нормальную скорость горения, в свете изложенных выше представлений определяется в значительной степени тем, насколько быстро атомы H, диффундирующие в низкотемпературную область фронта пламени, вызывают химические превращения исходной смеси в такие продукты, как CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, в смеси которых оказывается возможным протекание химической реакции в режиме цепного взрыва. При этом для смесей H<sub>2</sub> – воздух такие превращения не требуются, поэтому нормальная скорость горения водородовоздушных смесей оказывается значительно выше, чем для смесей углеводородов с воздухом.

Таким образом, исходя из проделанного выше анализа может быть сделан вывод о том, что правило приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей не имеет фундаментальной природы, а наблюдаемая зачастую в экспериментах отмеченная особенность обусловлена влиянием аппаратурных факторов (например, горение в достаточно узких трубах, вносящих определенное газодинамическое влияние в процесс распространения пламени), или сходством химических механизмов горения газов и паров.

## 8.9 О влиянии органических соединений на концентрационные пределы распространения пламени галогенированных углеводородов

В настоящее время предельные условия горения галогенсодержащих соединений в воздухе еще недостаточно выяснены. В частности, до сих пор остается неясным большой разброс имеющихся в литературе данных по нижним концентрационным пределам распространения пламени в смесях хлор- и особенно фторсодержащих соединений с воздухом. Представляется логичным предположить, что на пределы воспламенения таких смесей существенное влияние могут оказывать органические горючие примеси. Существенное влияние водородсодержащих добавок на концентрационные пределы распространения пламени в смесях вида фторированый углеводород – закись азота было выявлено экспериментально в главе 4 настоящей работы. В работе [410] показано, что небольшие добавки (~0,5 % (об.)) паров алифатических спиртов промотируют горение хлористого метилена. Вероятно, такой эффект можно ожидать и в случае горения других галогенсодержащих соединений с большим содержанием атомов F и Cl в молекуле. Настоящий раздел работы посвящен теоретическому изучению влияния добавок органических горючих веществ на пределы воспламенения фтори хлорсодержащих соединений с большим содержанием в молекуле.

Известно, что горение органических соединений в воздухе – двухстадийный процесс [196]. В первой стадии, протекающей в предпламенной зоне фронта пламени, исходное горючее окисляется до СО и H<sub>2</sub>O, во второй, идущей в зоне горения, СО догорает до CO<sub>2</sub>. Окисление СО – разветвленный цепной процесс, на границе зоны горения и предпламенной зоны он переходит в цепочечно-тепловой взрыв. Критическая температура этого перехода определяется кинетическими особенностями горения CO в зоне реакции.

Для изучения кинетического механизма окисления СО в зоне реакции необходимо располагать сведениями о составе продуктов сгорания в ней. Профили концентраций стабильных продуктов во фронте пламени исследовались во многих работах, результаты которых систематизированы в работе [284]. Найдено, что при горении веществ, состоящих из атомов С, Н, О, в предпламенной зоне присутствуют как исходное горючее, так и продукты его неполного окисления. Однако по мере приближения к зоне горения их концентрации падают, и вблизи границы двух зон единственными продуктами сгорания являются молекулы СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> (бедные смеси) или СО, СО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (богатые смеси). При горении фтор- и хлорсодержащих соединений в зоне реакции дополнительно присутствуют НF, CF<sub>4</sub>, HCl, CCl<sub>4</sub> в зависимости от содержания атомов галогенов в молекуле горючего. Далее для простоты будем рассматривать лишь горение нижнепредельных смесей, где имеется избыток кислорода.

Механизм окисления СО в присутствии водорода и паров воды в настоящее время хорошо изучен [187]. В предпламенной зоне вблизи границы с зоной горения, где концентрации радикалов достаточно малы и взаимодействием цепей можно практически полностью пренебречь, окисление окиси углерода может быть описано упрощенной кинетической схемой:

$$OH+CO \rightarrow CO_2+H; \quad (8.8.I) \qquad O+O_2+M \rightarrow O_3+M; \quad (8.8.VII)$$

$$H+O_2 \rightarrow OH+O; \qquad (8.8.II) \qquad H+H_2O \rightarrow OH+OH; \qquad (8.8.VIII)$$

$$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H; \quad (8.8III) \qquad H+H_2O \rightarrow H_2+O_2; \quad (8.8.IX)$$

 $O+H_2 \rightarrow OH+H;$  (8.8.IV)  $H+HO_2 \rightarrow H_2O+O;$  (8.8.X)

$$O+H_2O \rightarrow OH+OH;$$
 (8.8.V)  $O+HO_2 \rightarrow OH+O_2;$  (8.8.XI)

$$H+O_2+M \rightarrow H_2O+M; \quad (8.8.VI) \qquad OH+H_2O \rightarrow H_2O+O_2. \quad (8.8.XII)$$

Из анализа этой схемы методом квазистационарных концентраций следует, что условие перехода разветвленного цепного процесса окисления СО в неизотермический цепной взрыв может быть описано приближенным выражением:

$$k_{2} / \left( 1 + \frac{k_{7} [O_{2}] [M]}{k_{4} [H_{2}] + k_{5} [H_{2}O]} \right) \ge k_{6} [M] - \frac{k_{9}}{k_{8} + k_{9} + k_{10}} , \qquad (8.76)$$

где  $k_i$  – константы скоростей соответствующих реакций.

В работах [279, 284] показано, что критическая температура перехода  $T_{\kappa p}$ , являющаяся решением уравнения (8.76), составляет 1100 К и определяет величины нижних концентрационных пределов воспламенения (НКПР). Более конкретно, величина НКПР для каждого из органических веществ определяет минимальную химическую энергию газопаровоздушной смеси, необходимую для достижения температуры  $T_{\kappa p}$  при сгорании вещества до СО и H<sub>2</sub>O. Как показано в работах [283,285], критическое условие (8.76) может быть использовано для уточнения методов расчета нижних концентрационных пределов воспламенения органических веществ.

Хорошо известно, что фтор- и хлорсодержащие соединения практически не обладают ингибирующим действием [241, 250]. Отсюда следует вывод, что наличие в зоне реакции молекул HF, HCl, CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> не должно существенным образом влиять на химическую кинетику окисления СО, определяющую величины критической температуры и нижнего концентрационного предела воспламенения. Поэтому условие перехода разветвленного цепного процесса окисления окиси углерода В цепной взрыв будет В случае горения галогенсодержащих соединений приближенно описываться тем же выражением (8.76).

Заметим, что решение уравнения (8.76) зависит от концентрации молекул H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на границе зоны реакции и предпламенной зоны. При горении галогенсодержащих соединений с большим относительным содержанием атомов F и Cl в молекуле образование H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O затруднено в следствие наличия конкурирующих процессов окисления водорода атомами галогенов до HF и HCl. Этот эффект может привести к повышению значения критической температуры.

Однако наличие в исходной смеси водородосодержащих добавок приведет к образованию в предпламенной зоне дополнительных молекул H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, которые влияют на величину критической температуры. Поскольку значение T<sub>кр</sub> однозначно определяет величину НКПР, то следует ожидать, что наличие в исходной смеси водородосодержащих добавок может повлиять на ее значение. Так как наличие органических примесей в экспериментах по определению

пределов воспламенения не всегда строго контролируется, возникает большой разброс в величинах пределов воспламенения галогенсодержащих соединений, полученных разными авторами.

Проследим влияние рассмотренного выше эффекта на величину нижнего концентрационного предела воспламенения хлористого метилена CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. На рисунке 8.44 представлена зависимость величины НКПР этого вещества от содержания в исходной смеси паров воды, рассчитанная на основании условия (8.76) и данных по теплоте сгорания CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. С увеличением содержания паров воды происходит заметное снижение нижнего концентрационного предела воспламенения хлористого метилена. График, представленный на рисунке 8.44, носит в основном качественный характер (например, не учтено увеличение воды), теплоемкости смеси при введении паров однако OH наглядно демонстрирует важность учета влияния небольших водородосодержащих добавок воспламенения галогенсодержащих соединений большим на пределы с относительным содержанием атомов F и Cl в молекуле.



Рисунок 8.44 – Зависимость НКПР хлористого метилена от концентрации паров воды

Для качественного сравнения укажем, что значение НКПР для хлористого метилена с добавкой 0,5 % (об.) метанола составляет 17 % (об.) [250]. Указанная

выше добавка метанола приведет к образованию в зоне горения водяных паров в количестве ~ 1 % (об.). Значение НКПР для CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, взятое из графика для относительной концентрации водяного пара 1 % (об.), составляет ~ 13 % (об.), т.е. наблюдается неплохое согласие расчета и эксперимента.

Таким образом, в настоящем разделе работы проанализирован механизм промотирования горения фтор- и хлорсодержащих соединений в воздухе добавками органических веществ и парами воды. Следует отметить, что этот механизм не сводится к простому увеличению теплоты сгорания смеси, а является следствием эффекта промотирования горения окиси углерода, образующейся в первой стадии процесса горения, водородосодержащими добавками.

### ГЛАВА 9 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЗОВЫХ И ВОДЯНЫХ ЗАВЕС НА ОГРАНИЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ПАРОВ

### 9.1 Расчетная оценка параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа на твердую поверхность

Сжиженный природный газ (СПГ) находит в последнее время все более широкое применение в различных отраслях промышленности и транспорта. В то же время технологические процессы с участием СПГ характеризуются высоким уровнем пожарной опасности, что подтверждается имевшими место в различных странах пожарами и взрывами [51, 293, 294]. Одной из наиболее типичных аварийных ситуаций на объектах с наличием СПГ является пролив продукта, его растекание и образование взрывоопасного газопаровоздушного облака. Несмотря на то, что молярная масса метана, являющегося основным компонентом СПГ, почти вдвое ниже молярной массы воздуха (16 г/моль для СН<sub>4</sub> и 29,5 г/моль для воздуха), вследствие низкой температуры испаряющегося продукта (температура кипения жидкого метана составляет 111,5 К [295]) пары СПГ имеют значительно более высокую плотность по сравнению с плотностью воздуха при температуре окружающей среды. По мере нагревания разлитого жидкого метана плотность его паров становится равной плотности воздуха и при дальнейшем нагревании продолжает снижаться. Образующееся при испарении жидкого метана облако вследствие сравнительно небольшой разницы в плотности метановоздушной смеси и воздуха может достаточно длительное время в виде полусферы зависать над местом выброса [295]. При этом одним из наиболее важных параметров, определяющих уровень пожаровзрывоопасности проливов СПГ, является размер образующейся взрывоопасной зоны, определяемый по достижению нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР).

Проблема расчетного определения размеров взрывоопасного облака легкого газа (т.е. газа, имеющего более низкое значение молярной массы по сравнению с воздухом) при его испарении из пролива жидкости с низкой температурой посвящен ряд работ (см., например, [51, 293 – 298]). Как правило, для этого используют систему уравнений Навье- Стокса (например, [296– 298]). В то же время имеются и простые полуэмпирические корреляции для определения расстояния от места пролива СПГ до границы облака по уровню концентрации метана, соответствующей НКПР [295]:

$$L = 7, 8 \cdot M^{0,4}, \tag{9.1}$$

где L – расстояние, м;

М – масса пролитого СПГ, кг.

Указанная формула является весьма приближенной, поэтому для обоснованной оценки опасностираспространения облака паров СПГ требуется более точная методика.

В настоящее время для расчетов температурного режима пожара на основе уравнений Навье- Стокса используется компьютерный код FDS 5, нашедший широкое применение в различных странах мира. Представляет интерес исследовать возможность применения данного компьютерного кода для непрофильной для него на первый взгляд задачи – оценки размера взрывоопасной зоны, образующейся при испарении проливов СПГ. Решению данной задачи посвящен настоящий раздел.

Расчет распространения облаков сжиженного природного газа (СПГ) проводился с помощью модели вычислительной гидродинамики, реализованной в программном коде FireDynamicSimulatorVersion 5 (FDS 5). Указанная модель в численном виде решает систему уравнений Навье- Стокса, замкнутую уравнением состояния идеального газа, для низкоскоростного потока газа, перемещающегося в пространстве за счет неоднородностей полей температур и концентраций.

Расчетная область представляет собой прямоугольный параллелепипед с основанием шириной a = 1000 м и длиной b = 1000 м, высота расчетной области составляет h = 300 м. Расчетная область поделена на ячейки таким образом, чтобы одна ячейка представляла собой куб со стороной 5 м. В результате получаем, что в расчетной области содержится 2 400 000 ячеек. Отметим, что указанный размер ячейки выбран из соображения минимизации времени расчета при сохранении его удовлетворительной Разумеется, выбранный точности. размер ячейки недостаточен для моделирования с удовлетворительной точностью процессов, протекающих в непосредственной близости от места пролива СПГ. Тем не менее, в настоящей работе стоит задача определения концентраций природного газа на расстояниях, значительно превышающих размеры пролива, и в данном случае выбранный размер ячейки не сказывается принципиально на результатах расчета.

При задании исходных данных в коде FDS 5 предполагалось, что охлажденный до температуры кипения метан поступает в окружающее пространство с интенсивностью, приведенной в работе [295, рисунок 4] на основе опубликованных экспериментальных данных.

Масса поступившего в окружающее пространство СПГ, площадь пролива, а также скорость ветра в окружающем пространстве были взяты из данных, представленных в разделе 7.7.5 [51]. Концентрации метана определялись вдоль и против ветра, в положительном и отрицательном направлении поперек ветра на

расстояниях 250 м, 300 м и 350 м соответственно от центра пролива у поверхности земли.

Пролив СПГ в количестве 10-18 тонн в экспериментах [51] проводился на поверхность озера диаметром 58 м с расходом 5-8 т/мин при скорости ветра 1,8 – 9,1 м/с.

В рамках численной модели, реализованной в программном коде FDS 5, скорость ветра одинакова по пространству и не зависит от расстояния от поверхности земли.

#### 9.1.2 Результаты расчета и их обсуждение

Исходные данные для расчетов и результаты определения размеров взрывоопасных облаков по направлению ветра приведены в таблице 9.1 на основе экспериментальных данных [51].

Таблица 9.1 — Максимальные расстояния достижения нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) в направлении ветра

	Объем	Macca		Максимальное расстояние достижения		
N⁰	пролитого	пролитого	Скорость	НКПР, м		
опыта	продукта,	продукта,	ветра, м/с	Charles	Расчет по	Расчетпоформуле
	м <sup>3</sup>	тонн		Эксперимент	FDS 5	(9.1)
1	34,0	16,0	$5,4{\pm}1,8$	255	300	380
2	39,4	18,5	8,4±1,2	200	350	400
3	28,4	13,4	$1,8\pm0,3$	420	275	350
4	24,2	11,4	$5,7\pm0,7$	325	250	330

Типичные зависимости концентраций метана от времени на различных расстояниях от места пролива СПГ в направлении ветра и в направлении, перпендикулярном ветру, представлены на рисунках 9.1 – 9.4.



Рисунок 9.1 – Зависимость концентрации метана от времени на различных расстояниях от места пролива СПГ в опыте № 1. Расстояния: *1* – 250 м; *2* – 300 м; *3* – 350 м. а) – по направлению ветра; б) – в поперечном направлении



Рисунок 9.2 – Зависимость концентрации метана от времени на различных расстояниях от места пролива СПГ в опыте № 2. Расстояния: *1* – 250 м; *2* – 300 м; *3* – 350 м. а) – по направлению ветра; б) – в поперечном направлении

320





Рисунок 9.3 – Зависимость концентрации метана от времени на различных расстояниях от места пролива СПГ в опыте № 3. Расстояния: *1* – 250 м; *2* – 300 м; *3* – 350 м. а) – по направлению ветра; б) – в поперечном направлении

a)



Рисунок 9.4 – Зависимость концентрации метана от времени на различных расстояниях от места пролива СПГ в опыте № 4. Расстояния: *1* – 250 м; *2* – 300 м. а) – по направлению ветра; б) – в поперечном направлении

Приведенные зависимости характеризуются наличием достаточно «острых» пиков, максимумы которых падают с увеличением расстояния от места пролива продукта. Наличие такого рода пиков обусловлено быстрым спаданием интенсивности испарения СПГ во времени. Действительно, согласно данным работы [295], интенсивность испарения продукта снижается в 4-5 раз за первые 100 с испарения, что связано с захолаживанием поверхности, на которую Обращает на себя внимание относительно происходит пролив. слабая зависимость пиковых концентраций метана от направления и скорости ветра (т.е. распространяющийся холодный газ как бы не «замечает» ветер при его относительно малых скоростях, при которых проводили эксперименты [51] и расчеты настоящей работы). Данный эффект можно качественно объяснить распространением локальной пространственной области холодного (и вследствие этого более плотного, чем воздух) метана за счет гравитационных эффектов. При этом быстрое падение скорости испарения приводит к малому пространственному размеру распространяющейся локальной области тяжелого холодного метана с нагрева испаряющихся паров СПГ окружающим воздухом, учетом что обуславливает «остроту» наблюдаемых концентрационных пиков. Характерная горизонтальная скорость распространения указанной выше локальной пространственной области тяжелого холодного метана, оцененная по данным на рисунках 9.1 – 9.4, составляет около 0,3 м/с независимо от скорости ветра и количества пролитого продукта. Это также подтверждает упомянутый выше качественный характер распространения облака тяжелого газа в основном за счет гравитационного оседания и в меньшей степени за счет дрейфа под действием ветра. Аналогичный эффект был отмечен в работе [299].

Представляет интерес сравнить результаты расчетной оценки максимальных расстояний достижения НКПР  $R_{\rm HKПP}$  с экспериментальными данными [51]. Для первых двух опытов как расчет по программе FDS 5, так и по формуле (9.1) дают завышенные значения  $R_{\rm HKПP}$ , при этом формула (9.1) завышает величины  $R_{\rm HKПP}$  более существенно (около 2 раз). В то же время для опытов 3 и 4

эксперимент дает заметно более высокие значения *R*<sub>НКПР</sub>. Вероятная причина этого может состоять в следующем.

В кратком описании экспериментов в работе [51] отмечено, что в случае двух разлитий наблюдался быстрый фазовый переход (БФП), проходивший во взрывном режиме. При этом на расстоянии 30 м от начальной точки разлития наблюдалась волна давления с амплитудой 5 кПа. Почему БФП наблюдался только в двух разлитиях, осталось невыясненным. При этом не указано конкретно, в каких опытах реализовался БФП.

Представляется логичным предположить, что БФП приводит к расширению области существования взрывоопасных концентраций (т.е. величины  $R_{HK\Pi P}$ ), так как распространение облака тяжелого газа происходит не только за счет гравитационного оседания, но и за счет взрывного испарения. При этом, как следует из таблицы 9.1, в опытах 3 и 4 количество пролитого продукта меньше, чем в опытах 1 и 2, а величины  $R_{HK\Pi P}$  выше. Объяснить данную особенность без учета влияния БФП вряд ли возможно. Исходя из этого можно сделать вывод, что БФП имел место в опытах 3 и 4, для которых расчет, учитывающий только процессы испарения из пролива, дает заниженные значения  $R_{HK\Pi P}$ .

Необходимо также отметить, что упрощенная формула (9.1) дает более высокое значение горизонтальных размеров взрывоопасных зон, чем расчет по FDS 5. При этом остается неясным, учитывает ли эта формула только испарение из пролива или взрывообразное испарение.

Выводы к разделу 9.1.

1) Таким образом, в настоящем разделе проведена расчетная оценка параметров рассеяния сжиженного природного газа при его испарении из проливов с использованием как программного комплекса FDS 5, так и упрощенной аналитической формулы.

2) Выполнено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Для опытов, в которых происходило только испарение из проливов, расчеты с использованием комплекса FDS 5 дают разумную оценку сверху горизонтальных
размеров взрывоопасных зон, в то время как расчеты по упрощенной эмпирической формуле существенно переоценивают указанные размеры.

3) В случаях, когда пролив СПГ сопровождается (помимо испарения) взрывообразным быстрым фазовым переходом, экспериментально определенные размеры взрывоопасных зон заметно превышают расчетные значения. В дальнейшей работе необходимо более детальное изучение процессов быстрых фазовых переходов при проливах СПГ для более надежного прогнозирования горизонтальных размеров взрывоопасных зон.

## 9.2 Влияние газовых завес на предотвращение распространения аварийных утечек горючих газов и паров

Одним из часто применяемых на практике способов предотвращения распространения горючих газов и паров при авариях с разгерметизацией технологического оборудования на взрывоопасных производственных объектах нефтегазовой отрасли является устройство водяных или паровых завес. требованиями Применение завес регламентируется отечественных И международных нормативных документов (см., например, [300 – 304]). Проведено достаточно много экспериментальных и теоретических исследований влияния завес на распространение горючих и токсичных газов и паров, а также на ослабление теплового излучения от очага пожара территории на производственного объекта. Среди отечественных исследований следует в первую очередь отметить работы [305 – 309], посвященных вопросам устройства применения водяных завес для предотвращения распространения горючих газов и паров при авариях на промышленных предприятиях. Показано, что:

- водяные завесы являются эффективным средствам рассеяния и предотвращения распространения горючих газопаровоздушных облаков, образующихся при аварийных выбросах сжиженных газов;

- наиболее удобными для практического использования являются водяные завесы, полученные с помощью распылителей веерного типа; веерные распылители позволяют создавать эффективные водяные завесы значительной протяженности; интенсивность теплового излучения пожара за завесой, созданной с помощью веерного распылителя, снижается в 3-4 раза.

За рубежом также проведён ряд исследований по применению водяных завес. В работе [310] развита численная модель ослабления теплового излучения пожара проливов сжиженных углеводородных газов (СУГ) и сжиженного природного газа (СПГ) водяными завесами, применительно к причальным комплексамдля перегрузки СПГ и СУГ. Рассмотрены 3 основных сценария аварии: а) размер очага пожара пролива равен длине корабля; б) происходит непрерывный разлив продукта на поверхности моря с площадью до 25000 м<sup>2</sup>; в) аварийный выброс паров. Показано, что применение водяных завес может снизить интенсивность теплового излучения более, чем в 2 раза. В работе [311] рассмотрен вопрос применения паровых завес для ограничения распространения газового облака Отмечены следующие типичные недостатки при создании паровых завес: а) захватывается слишком узкий фронт, и газовое облако обходит завесу по краям; б) слишком велик интервал между соплами для выпуска пара, и газ проходит между соплами; в) завеса слишком тонкая, и при сильном ветре газ Проведены опыты на экспериментальной площадке, проходит над ней. приподнятой на 2 м от земли, длиной 7,2 м в направлении ветра и шириной 5,4 м в направлении, перпендикулярном ветру. Ветер создавали искусственно co скоростью от 0 до 10 м/с. Парогенератор имел производительность 500 кг пара в час с максимальным давлением 1,0 МПа. Пар подавали по теплоизолированному трубопроводу длиной L=20 м диаметром 40 мм. Сопла были направлены вверх и имели диаметр 2,5 и 8 мм. Если скорость ветра велика, и угол наклона потока пара под действием ветра к вертикали превышает 45°, пар уносится ветром

(завеса неэффективна). Найдено, что в случае работы многих сопел угол наклона под действием ветра меньше, чем в случае одного сопла. Изучены случаи промежутка между соплами 10, 20 и 40 см при расстоянии от источника CO<sub>2</sub> (расход 15,6 л/с) 4 м. Получено, что завеса более чем в 2 раза снижает концентрацию CO<sub>2</sub> за завесой (на расстоянии 1 м от нее). Сделаны рекомендации по расстоянию между соплами не более 0,3 м (лучше 0,1 м) при исходном давлении пара в трубе не менее 0,5 МПа. Следует отметить, что ранее качественно близкие результаты были получены в работе [312].

В работе [313] исследовано влияние водяной завесы на распространение газового облака при испарении проливов СПГ. Отмечено, что этот метод начал использоваться в США и Японии для причалов перегрузки СПГ. Выполнены эксперименты с испарением СПГ из емкости диаметром около 3 м, окруженной водяной завесой. Найдено что действием завесы концентрация паров СПГ за ней может понизиться на несколько десятков процентов в зависимости от расхода воды. В работе [314] выполнены крупномасштабные эксперименты по рассеянию тяжелых газов водяными завесами. Опыты проводили на площадке диаметром около 200 м (площадь 83000 м<sup>2</sup>). Скорость подачи воды в систему форсунок составляла от 3 до 3500 л/мин. Изучены два вида завес: а) форсунки направлены вниз; б) форсунки направлены вверх. В случае а) форсунки располагались на высоте 3 м над поверхностью земли с шагом 0,33 м, длина завесы 17 м. В случае б) форсунки располагались у поверхности земли с шагом 0,33 м при длине завесы 18 м. В качестве тяжелого газа использовали СО2. Эффективность завесы оценивали путем измерения концентраций CO<sub>2</sub> в различных точках за завесой. Оказалось, что основным параметром, определяющим эффективность завесы, является поток импульса жидкости. Найдено, что направленные вверх водяные струи несколько более эффективны (приблизительно на 17%) по сравнению со струями, направленными вниз.

В работе [315] теоретически исследовано влияние водяных и паровых завес на рассеяние облаков тяжелых газов. Отмечен механизм действия завес по отношению к горючим и токсичным газам: а) разбавление и рассеяние газа за счет подсоса окружающего воздуха (механический эффект); б) нагрев холодного газа (тепловой эффект); в) растворение газа в каплях воды (физико- химический эффект). Изучено влияние следующих параметров: тип распылительных форсунок и их расположение; скорость истечения из форсунок; возможность использования химическихдобавок к воде. Найдено, что с ростом диаметра капель увеличивается поток вовлекаемого воздуха, однако начиная с диаметра 1,0 - 1,5 мм это скорость роста потока значительно уменьшается. Аналогичным образом происходит увеличение потока вовлекаемого воздуха с ростом высоты завесы *Z* (при диаметре капель 1,0 мм до  $Z \sim 5$  м).

В работе [316] экспериментально изучено ослабляющее действие водяной завесы по отношению к тепловому излучению очага пожара.Предложена математическая модель, описывающая ослабление теплового излучения завесой и учитывающая как поглощение, так и рассеяние излучения водяными каплями. Опыты сделаны с моделью завесы с расходом воды до 1 кг/с при давлении 800 кПа. Излучение генерировалось пламенем пропановой горелки с падающим тепловым потоком на завесу 7 кВт/м<sup>2</sup>. Диаметр капель составлял от 40 до 500 мкм. Плотность расположения сопел от 10 до 33 на 1 м. Получено удовлетворительное согласие расчета с экспериментом, при этом поглощалось до 60% падающего излучения.

На основании проведенного анализа может быть сделан вывод о том, что в литературе достаточно подробно описано влияние паровых и водяных завес на предотвращение распространения горючих газов и паров, в то же время не представлено работ по изучению действия газовых завес инертного газа (например, азота). В связи с вышеизложенным, настоящий раздел посвящен теоретическому исследованию возможности предотвращения распространения аварийных утечек горючих газов и паров газовыми (азотными) завесами, что не было изучено ранее. Азот выбран для исследования в силу привлекательности его использования с экономической точки зрения. В имеющихся в литературе публикациях не представлено достаточно точной модели влияния водяных завес. Решению указанных задач посвящены разделы 9.2 и 9.3.

## 9.2.1 Методика расчета

Анализ выполнен на модельном примере предотвращения распространения облака пропана в атмосфере в присутствии азотной завесы.

Расчет распространения облака пропана проводился с помощью модели вычислительной гидродинамики, реализованной в программном коде FireDynamicSimulatorVersion 5.4.1 (FDS 5.4.1). Указанная модель в численном виде решает систему уравнений Навье- Стокса, замкнутую уравнением состояния идеального газа, для низкоскоростного потока газа, перемещающегося в пространстве за счет неоднородностей полей температур и концентраций.

Расчетная область представляет собой прямоугольный параллелепипед с основанием ширинойa=60 м и длиной b=80 м, высота расчетной области составляет h=25 м. Расчетная область поделена на ячейки таким образом, чтобы одна ячейка представляла собой куб со стороной 0,5 м. Таким образом, в расчетной области содержится 960 000 ячеек. Отметим, что указанный размер ячейки выбран из соображения минимизации времени расчета при сохранении его Разумеется, выбранный удовлетворительной точности. размер ячейки недостаточен для моделирования с удовлетворительной точностью процессов, протекающих в непосредственной близости от места истечения пропана из отверстия в резервуаре (процессы, связанные с нагревом пропана от температуры кипения до температуры окружающей среды, поступлением пропана в атмосферу и его последующим смешением с воздухом). Однако в настоящей работе стоит задача определения концентраций пропана на расстояниях, превышающих характерный размер струи, образующейся при истечении пропана в окружающую данном случае выбранный размер ячейки не сказывается среду, и в принципиальным образом на результатах расчета.

При задании исходных данных в модели FDS 5.4.1 рассматривались две возможности поступления пропана в окружающее пространство: 1) в результате

испарения из пролива; 2) в результате истечения из отверстия в резервуаре. В первом случае принималось, что пропан поступает в окружающее пространство с зеркала пролива квадратной формы площадь 10 м<sup>2</sup> с интенсивностью 0,05 кг/(м<sup>2</sup>с) [317]. Во втором случае предполагалось, что пропан поступает в окружающее пространство через отверстие в резервуаре диаметром 5 см с интенсивностью 25 кг/с. При этом с определенным запасом надежности принималось, что весь истекающий пропан мгновенно испаряется, и образующиеся пары имеют температуру, равную температуре кипения продукта.Методика определения интенсивности истечения сжиженного газа из отверстия в резервуаре изложена в [318, 319]. Отверстие в резервуаре (источник сжиженного пропана) располагается на высоте 1 м над поверхностью земли.

В случае пролива сжиженного пропана на расстоянии 10 м от границы пролива, а в случае истечения пропана из отверстия в резервуаре на расстоянии 15 м по направлению потока жидкости из отверстия, располагается азотная завеса, представляющая собой 30 расположенных на поверхности земли и на одной прямой форсунок с расходом азота вертикально вверх через каждую из форсунок 0,1 и 0,5 кг/с.

Перед линией форсунок по всей ее длине расположен бортик высотой 2 м для предотвращения проникновения горючего газа между азотными струями в их нижней части. Линия расположения форсунок перпендикулярна направлению истечения сжиженного пропана. Расстояние между форсунками составляет 0,5 м. Концентрации пропана определялись рядом с источником поступления газа, перед азотной завесой, сразу за завесой, на расстоянии 3 м от завесы и на расстоянии 10 м от завесы (все точки расположены на поверхности земли).

Схема взаимного расположения источника истечения пропана, азотной завесы и датчиков концентрации пропана представлена на рисунке 9.5. Расчеты проводили, если не оговорено особо, при нулевой скорости ветра.



Рисунок 9.5 – Схема взаимного расположения источника горючего газа, азотной завесы и датчиков концентраций горючего газа

## 9.2.2 Результаты расчетов и их обсуждение

Вначале были проведены расчеты для пролива пропана. Оказалось, что концентрация пропана даже без завесы в месте ее расположения не превышает

нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), равного 2,0% (об.) [147]. Этот результат совпадает с экспериментом [320], в котором показано, что при проливах СУГ диаметром 5 м размер взрывоопасной зоны по уровню концентраций, равных НКПР, не превышает радиуса пролива.

На рисунке 9.6 представлены типичные результаты расчетов концентраций пропана при истечении из отверстия при наличии азотной завесы, включаемой одновременно с началом истечения, при массовом расходе азота через единичную форсунку 0,5 кг/с. Видно, что завеса эффективно предотвращает распространение горючего газа. Так, типичные концентрации пропана непосредственно перед и за завесой отличаются приблизительно на порядок (рисунки 9.6 б) и 9.6 в)).





B)





Рисунок 9.6 – Динамика концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 0,5 кг/с при включении завесы одновременно с началом поступления горючего газа и отсутствии ветра: а) вблизи источника пропана; б) – перед завесой; в) – непосредственно за завесой; г) – на расстоянии 3 м от завесы; д) – на расстоянии 10 м от завесы

Обращают на себя внимание существенные колебания во времени концентрации горючего газа, что обусловлено, вероятно, турбулентностью образующихся газовых потоков. Этот результат качественно совпадает с данными эксперимента [321], в котором изучалась динамика концентраций паров СПГ при крупногабаритных проливах продукта на поверхности моря. Было показано, что временные флуктуации концентраций горючего газа вблизи НКПР могут достигать 40 % (отн.). Временные профили концентраций пропана за завесой характеризуются наличием максимумов с дальнейшим спаданием концентраций до стационарных значений, существенно меньших НКПР. Наличие максимума обусловлено, вероятно, динамикой формирования газовых потоков при взаимодействии струи горючего газа со струями азота, в результате чего стационарный уровень концентраций пропана за завесой формируется с некоторой задержкой.

Для проверки этого предположения выполнены модельные расчеты с опережением включения завесы относительно начала истечения пропана на 30 с. Результаты расчетов представлены на рисунке 9.7 и качественно подобны случаю одновременного с началом истечения включения завесы. При этом концентрации горючего газа за завесой (рисунки 9.7 в), 9.8 г)) оказываются несколько ниже, чем в случае одновременного включения завесы.

Для выявления влияния расхода азота через форсунки были выполнены расчеты динамики концентрации пропана в выбранных точках при его истечении из отверстия и расхода азота через единичную форсунку 0,1 кг/с (рисунок 9.8). Сравнение экспериментальных данных, представленных на рисунках 9.6 и 9.8, показывает, что снижение расхода азота через единичную форсунку с 0,5 до 0,1 кг/с приводит к существенному (около 2 раз) росту концентраций пропана за завесой. При этом содержание пропана в воздухе за завесой может превышать НКПР, т.е. расход азота через единичную форсунку 0,1 кг/с является недостаточным для защиты технологического оборудования с открытым пламенем или другим потенциальным источником зажигания, расположенным на расстоянии менее 10 м от завесы.

Для изучения влияния ветра на функционирование газовой завесы были проведены расчеты для случая истечения из отверстия с наличием завесы с расходом через единичную форсунку 0,5 кг/с в присутствии ветра, имеющего скорость 5 м/с и направленного перпендикулярно завесе в направлении истекающей струи пропана (т.е. один из наиболее неблагоприятных случаев). Результаты расчетов приведены на рисунке 9.9. Сравнение данных, представленных на рисунках 9.6 и 9.9, показывает, что концентрация пропана в случае ветра оказывается существенно выше, чем для случая безветрия, причем различие может достигать 10 и более раз.





B)





Рисунок 9.7 – Динамика концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 0,5 кг/с при включении завесы на 30 с раньше начала поступления горючего газа и отсутствии ветра. Обозначения те же, что и на рисунке 9.6











г)





Рисунок 9.8 – Динамика концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 0,1 кг/с при включении завесы одновременно с началом поступления горючего газа и отсутствии ветра. Обозначения те же, что и на рисунке 9.6



341



B)





Рисунок 9.9 – Динамика концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 0,5 кг/с при включении завесы одновременно с началом поступления горючего газа и ветра со скоростью 5 м/с. Обозначения те же, что и на рисунке 9.6

Это говорит о том, что наличие ветра неблагоприятного направления значительно снижает эффективность газовой завесы. Этот результат качественно совпадает с данными работы [320] для паровых завес, эффективность которых также существенно уменьшается при наличии ветра.

На рисунке 9.10 представлены результаты расчетов динамики концентраций пропана при истечении горючего газа из отверстия с наличием завесы с расходом через единичную форсунку 1,0 кг/с в присутствии ветра, имеющего скорость 5 м/с и направленного аналогично случаю, показанному на рисунке 9.9. Сравнение данных, приведенных на рисунках 9.9 и 9.10, показывает, что увеличение расхода азота через единичную форсунку с 0,5 до 1,0 кг/с приводит лишь к относительно небольшим изменениям максимальных по времени концентраций пропана, проявляющихся наиболее существенно непосредственно за завесой (рисунок 9.9 в) и 9.10 в)).





B)



б)



Рисунок 9.10 – Динамика концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 1,0 кг/с при включении завесы одновременно с началом поступления горючего газа и ветре со скоростью 5 м/с. Обозначения те же, что и на рисунке 9.6

В то же время на удалении от завесы на 3 и 10 м (рисунки 9.9 г), 9.9 д) и рисунки 9.10 г), 9.10д)), различие максимальных по времени концентраций пропана невелики. Это может быть объяснено тем обстоятельством, что при наличии ветра происходит заметный перенос горючего газа над завесой (как отмечено в работе [311]), вследствие чего концентрации пропана на удалении от нее оказываются близкими.

На основании проведенных исследований может быть сделан вывод, что эффективность азотной завесы определяется рядом факторов (расход газа через форсунки; расстояние между завесой и защищаемым оборудованием; видом проектной аварии, для ограничения последствий которой применяется завеса). При этом последний фактор является, по- видимому, наиболее существенным. Данный вывод может быть, на наш взгляд, распространен и на паровые завесы, которые принципиально не отличаются от азотных. Поэтому использование методики для расчета паровых завес [300, 301] безотносительно к виду проектной аварии, для локализации которой предназначена завеса, может привести к ошибочным результатам. Вследствие этого при проектировании газовых и паровых завес следует четко определять вид максимальной проектной аварии, для ограничения которой применяется завеса с данными параметрами. При этом представляется целесообразным для каждогозащищаемого технологического участка проводить расчеты с использованием, например, программного продукта FDS 5.4.1, апробированного в настоящей работе.

Необходимо отметить также ограничения по применению газовых и паровых завес, связанных с наличием ветра. При этом эффективность водяных завес будет выше, чем газовых и паровых. Действительно, рассеяние газового облака завесой во многом определяется импульсом потока среды, создающей завесу [314]. При этом импульс водяной среды в силу существенно большей плотности воды (приблизительно на 3 порядка) оказывается заметно выше, чем азота или пара, тем самым существенно выше и эффективность водяной завесы как средства предотвращения распространения утечек горючих газов и паров. Выводы к разделу 9.2.

1) Таким образом, в настоящем разделе работы проведено численное моделирование действия газовой завесы (азотная завеса) для предотвращения распространения облаков, образующихся при аварийных утечках пропана.

2) Изучено влияние способа поступления горючего продукта (испарение из пролива сжиженного газа, истечение жидкой фазы) из резервуара, интенсивности поступления горючего газа, расхода азота через форсунки, наличие ветра на динамику концентраций пропана вблизи завесы на различных расстояниях от нее.

3) Получено, что при расходах азота через единичную форсунку около 0,5 кг/с может быть предотвращено рапространение пропанового облака с расходом пропана до 25 кг/с в отсутствии ветра.

4) Показано, что расчет требуемых параметров завесы целесообразно проводить для каждого технологического участка с учетом максимальной проектной аварии, для локализации которой предназначена завеса.

## **9.3** Влияние водяных завес на предотвращение распространение аварийных утечек горючих газов и паров

Водяные завесы являются одним из широко распространенных средств для ограничения распространения облаков горючих газов и паров в атмосфере при аварийных выбросах объектах. Их на производственных практическое применение регламентировано отечественными И международными нормативными документами (см., например, [300 – 304]), а также техническими Российской Федерации [322, 323]. В литературе описано регламентами достаточно много экспериментальных и теоретических исследований влияния завес на распространение горючих газов и паров, как отечественных, так и

зарубежных. Достаточно подробный анализ этих работ дан в разделе 9.2 настоящей работы, где теоретически изучена роль газовых завес в предотвращении распространения аварийных утечек горючих газов и паров. Здесь же полезно отметить исследование [324], в котором изучено влияние формы барьера на распространение облака тяжелого газа.

В работе [325] проведен анализ нормативной базы и проведено численное моделирование с помощью компьютерного кода FDS 6.1 влияния водяной завесы на распространение продуктов горения и ослабление теплового излучения очага пожара. Найдено, что водяная завеса уменьшает входящий поток воздуха через внешние проемы, что приводит к более высокой концентрации дыма. В то же время снижается температура газа в защищенном помещении и уменьшается радиационный тепловой поток через проемы, т.е. использование водяной завесы позволяет снизить значение одних опасных факторов при увеличении значений других.

Хотя эффективность водяных завес в предотвращении распространения аварийных выбросов горючих газов и паров достаточно хорошо продемонстрирована (см. упомянутые выше исследования), в то же время отсутствует общепринятая расчетная методика оценки влияния водяных завес на распространение парогазовых облаков. Методика, приведенная в работах [300, 301], разработана только для паровых завес, в то время как практика требует применение завес других типов. Решению этой задачи для водяных завес посвящен настоящий раздел.

Поставленная задача решалась путем использования компьютерного кода FDS 6.1. Данный компьютерный код численно решает систему уравнений Навье-Стокса с учетом потока водяных капель, движущихся от поверхности земли вертикально вверх. Расчетная область представляет собой прямоугольный параллелепипед с основанием шириной a=60 м и длиной b=80 м, высота расчетной области составляет h=25 м. Расчетная область поделена на ячейки таким образом, чтобы одна ячейка представляла собой куб со стороной 0,5 м. Таким образом, в расчетной области содержится 960000 ячеек. Указанный размер ячейки выбран из соображений минимизации времени расчета при сохранении удовлетворительной точности. Выбранный размер ячейки, вероятно, его недостаточно моделирования процессов, протекающих мал ДЛЯ В непосредственной близости от источника поступления газа или пара. Однако в настоящем разделе работы стоит задача определения концентраций горючего газа или пара на расстояниях, которые превышают характерный размер ячейки. В этом случае выбранный размер ячейки представляется адекватным решаемой задаче.

При задании исходных данных в модели рассматривались следующие случаи поступления горючих газов и паров в окружающее пространство: а) испарение сжиженного пропана из пролива; б) истечение жидкой фазы пропана из отверстия в резервуаре; в) испарение сжиженного природного газа (СПГ) из пролива. Указанные случаи моделируют аварии, которые имели место ранее на производственных объектах и для ограничения масштабов которых может быть применена водяная завеса. В первом случае принималось, что пропан поступает в окружающее пространство с зеркала пролива квадратной формы площадью 10 м<sup>2</sup> с интенсивностью 0,05 кг/(м<sup>2</sup>·с) [317]. Во втором случае предполагалось, что пропан поступает в окружающее пространство через отверстие в резервуаре с массовой скоростью истечения 25 кг/с в сторону завесы. При этом с определенным запасом надежности полагали, что весь истекающий пропан мгновенно испаряется, и образующиеся пары имеют температуру, равную температуре кипения продукта при атмосферном давлении. Отверстие в резервуаре (источник пропана) находилось на высоте 1 м от поверхности земли и на расстоянии 15 м от завесы. В третьем случае происходило испарение пролива СПГ из бетонного приямка площадью 10 м<sup>2</sup>. Данные по интенсивности испарения были взяты из работы [295]. Водяная завеса располагалась на различных расстояниях от места поступления горючего газа или пара. Завеса реализуется с помощью находящихся у поверхности земли форсунок, находящихся на расстоянии 1,0 м одна от другой. Потоки воды через форсунки направлены вертикально вверх. Расход воды через каждую форсунку составлял 1,0 л/с (удельный расход 1 л/(м·с)). Перед линией форсунок по всей ее длине (если не

оговорено особо) был расположен вертикальный бортик высотой 2 м для предотвращения распространения горючего газа между струями воды. Линия расположения форсунок перпендикулярна направлению струи пропана для второго варианта поступления горючего газа в атмосферу. Концентрации горючих газов определялись (если не оговорено особо) перед завесой, сразу за завесой, на расстояниях 3 и 10 м от завесы (все точки расположены на поверхности земли). Схема взаимного расположения источника поступления горючего газа, водяной завесы и датчиков концентраций представлена в разделе 9.2 настоящей работы. Расчеты проводили при нулевой скорости ветра.

В настоящем разделе работы вариант 1 (испарение сжиженного пропана) не рассчитывается, поскольку в разделе 9.2 в согласии с экспериментальными данными [320] показано, что при испарении жидкого пропана из пролива его концентрация даже без завесы и бортика в месте расположения завесы не превышает нижнего концентрационного передела распространения пламени (НКПР). Важная роль барьеров на пути распространения газового облака на примере испарения СПГ из пролива показана в работе [324].

На рисунках 9.11, 9.12 представлены результаты расчетов концентраций пропана на различных расстояниях от завесы при истечении пропана из отверстия с массовым расходом 25 кг/с (рисунок 9.11 – при наличии вертикального бортика, рисунок 9.12 – без вертикального бортика). Видно, что наличие бортика кардинальным образом влияет на концентрации пропана за завесой, что следует из сравнения результатов, представленных на рисунках 9.11 и 9.12. Например, максимальная по времени концентрация пропана на расстоянии 10 м от завесы составляет 0,5% (об.) при наличии бортика и 12% (об.) при отсутствии бортика. Качественно аналогичный результат был получен и для азотной завесы в разделе 9.2 настоящей работы. Причиной высоких концентраций горючего газа для случая отсутствия вертикального бортика является проникновение пропана между струями воды или азота непосредственно у поверхности земли, где указанные струи не создают существенных вертикальных воздушных потоков, увлекающих пропан вверх для разбавления воздухом.



б)





Рисунок 9.11 – Зависимость концентраций пропана от времени на различных расстояниях от водяной завесы при наличии бортика: а) – перед завесой; б) – сразу за завесой; в) – на расстоянии 3 м от завесы; г) – на расстоянии 10 м от завесы. Расстояние от завесы до места поступления пропана 15 м



б)





Рисунок 9.12 – Зависимость концентраций пропана от времени на различных расстояниях от водяной завесы при отсутствии бортика: а) – перед завесой; б) – сразу за завесой; в) – на расстоянии 3 м от завесы; г) – на расстоянии 10 м от завесы. Расстояние от завесы до места поступления пропана 15 м

Время, с

На рисунке 9.13 представлены данные по концентрации паров СПГ при испарении продукта из пролива, расположенного на расстоянии 10 м от водяной завесы при отсутствии бортика. Видно, что если непосредственно перед завесой концентрация метана может достигать 12 % (об.), то непосредственно за завесой с бортиком эта концентрация не превышает 0,35 % (об.), т.е. эффективность завесы весьма высока (снижение концентраций более чем в 30 раз). Были также проведены расчеты для случая расположения пролива СПГ на расстоянии 20 м от завесы. В этом случае концентрация метана непосредственно перед завесой составляет около 1 % (об.), что близко к 20 % от НКПР. В этом случае наличие завесы представляется излишним.





B)





Рисунок 9.13 – Зависимость концентраций паров СПГ от времени на различных расстояниях от водяной завесы при отсутствии бортика: а) – перед завесой; б) – сразу за завесой; в) – на расстоянии 3 м от завесы; г) – на расстоянии 10 м от завесы. Расстояние от завесы до места поступления СПГ 10 м

Был исследован также случай, когда завеса расположена на расстоянии 2 м от пролива СПГ с наличием бортика на расстоянии 1 м от пролива. Результаты качественно совпадают со случаем, когда завеса с бортиком расположены на расстоянии 10 м от пролива, за исключением того, что концентрация паров СПГ непосредственно перед завесой может достигать 40–50 % (об.) в отличие от случая на рисунке 9.9, где указанная концентрация не превышает 12 % (об.)

Интересно проследить динамику концентраций паров СПГ при испарении из пролива площадью 10 м<sup>2</sup> при отсутствии каких-либо мер защиты от распространения облака (отсутствие как бортика, так и завесы). Качественно временные зависимости концентраций метана на различных расстояниях от места

пролива аналогичны приведенным в работе [51] для более крупных проливов СПГ. Указанные временные зависимости характеризуются наличием CΠΓ. Зависимость концентраций паров распространяющихся пиков максимальных значений концентраций метана в этих пиках  $C_{max}$  от расстояния от места пролива r показана на рисунке 9.14. Видно заметное падение концентраций паров СПГ с расстоянием, однако не видно никаких резких изменений этих концентраций, которые наблюдаются при наличии бортика и завесы (см. рисунок 9.13).



Рисунок 9.14 – Зависимость максимальной по времени концентрации паров СПГ С<sub>тах</sub> от расстояния до места пролива продукта *r* без завесы и бортика

На рисунке 9.15 представлена динамика концентраций паров СПГ при расположении завесы на расстоянии 2 м от пролива СПГ при отсутствии бортика. Обращает на себя внимание существенная разница в концентрациях метана до и

после завесы: до завесы максимальная концентрация метана может достигать 50 % (об.) (рисунок 9.15 б)), в то время как непосредственно за завесой эта концентрация не превышает 1 % (об.). Этот результат существенно отличается от полученного для струи пропана (рисунок 9.12), когда завеса не оказывает заметного влияния на распространение паров горючего газа. Причина этого, повидимому, состоит в существенной разнице плотностей паров пропана и паров СПГ (даже в холодном состоянии, поскольку происходит нагрев этих паров при смешении с воздухом). Более легкие пары смеси метана с воздухом легче увлекаются завесой вверх с дальнейшим разбавлением теплым воздухом в отличие от тяжелых паров пропана, проникающих вблизи поверхности земли между струями воды.




B)



361



Рисунок 9.15 – Зависимость концентраций паров СПГ от времени на различных расстояниях от водяной завесы при отсутствии бортика: а) – перед завесой; б) – сразу за завесой; в) – на расстоянии 3 м от завесы; г) – на расстоянии 10 м от завесы. Расстояние от завесы до пролива СПГ 2 м

Были выполнены расчеты динамики концентраций паров СПГ при расположении бортика без завесы на расстоянии 2 м от пролива СПГ. При этом оказалось, что за бортиком концентрация паров не превышает 0,1 % (об.), в то время как перед бортиком эта концентрация достигает 50 – 60 % (об.).

Сравнение этих результатов с данными, представленными на рисунках 9.13, 9.15, когда функционирует только завеса, показывает, что бортик оказывается более эффективным по сравнению со случаем наличия только завесы.

Так, концентрация паров СПГ может достигать 0,35% (об.) и 0,8% (об.) сразу же за завесой (рисунок 9.13 б)).

362

Для сравнения были проведены расчеты азотной завесы на распространение паров СПГ. Методика расчетов описана в разделе 9.2. Интенсивность расхода азота через единичную форсунку составляла 0,1 кг/с. Расположение форсунок было таким же, как и в случае водяных завес. Результаты расчетов представлены на рисунке 9.16.

Видно, что наличие завесы приводит к падению концентраций паров СПГ в 2-3 раза, в то время как для водяной завесы указанная концентрация падает в 20-30 раз. Это говорит о существенно более высокой эффективности водяной завесы по сравнению с газовой. Причиной этого, по- видимому, является существенно более высокая плотность капель воды и вследствие этого более высокий импульс, которые несут эти капли, передавая его газовой среде и вызывая более эффективное рассеяние газового облака.



a)





364

б)



Рисунок 9.16 – Зависимость концентраций паров СПГ от времени на различных расстояниях от азотной завесы при отсутствии бортика: а) – перед завесой; б) – сразу за завесой; в) – на расстоянии 3 м от завесы; г) – на расстоянии 10 м от завесы. Расстояние от завесы до пролива СПГ 2 м

Выводы к разделу 9.3.

1) Таким образом, на основании проведенных исследований может быть сделан вывод об эффективности водяных завес для предотвращения распространения паров СПГ при проливах этого продукта на поверхности земли. Концентрация горючих паров может быть уменьшена в несколько раз.

2) Иная ситуация реализуется при поступлении жидкого пропана из аварийных отверстий в технологическом оборудовании. В этом случае в дополнение к водяной завесе целесообразно применять вертикальный бортик, непосредственно премыкающий к поверхности земли.

3) Показана существенно большая эффективность водяной завесы по сравнению с газовой.

4) Дана качественная интерпретация полученных результатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально изучено влияние состава и вида окислительной среды (окислительные среды с различным содержанием кислорода (15, 20,6 и 25 % (об.), закись азота) на показатели пожаровзрывоопасности горючих газов (водород, метан) в присутствии флегматизаторов (трифторметан CF<sub>3</sub>H, пентафторэтан C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>H, перфторбутан C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> и ингибитор AKM). Определены концентрационные пределы распространения пламени, а также следующие показатели пожаровзрывоопасности для смесей околопредельного и околостехиометрического состава:

- максимальное давление взрыва;

- скорость нарастания давления взрыва;

- нормальная скорость горения.

2. Обнаружен эффект двоякого (промотирующего и ингибирующего) действия фторированных углеводородов на горение околопредельных и околостехиометрчиеских смесей горючее – флегматизатор – окислительная среда, проявляющийся в наличии максимумов в зависимостях максимального давления взрыва, скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости концентрации флегматизатора. При горения от ЭТОМ фторированные углеводороды проявлять свойства могут как дополнительного горючего (например, кривых на нижних ветвях флегматизации смесей метан – окислительная среда – фторированный углеводород), так и свойства дополнительного окислителя (например, на верхних ветвях кривых флегматизации смесей водород – окислительная среда – фторированный углеводород).

Показано, что добавки фторированных углеводородов к околостехиометрическим газовым смесям могут одновременно приводить к росту максимального давления взрыва и падению максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения. Выявлено, что вывод о промотировании или ингибировании без указания параметра, по которому оценивается промотирующий или ингибирующий эффект химически активных добавок, может оказаться ошибочным.

3. Получены новые экспериментальные данные по предельным концентрациям флегматизаторов (азот  $N_2$ , пентафторэтан  $C_2F_5H$ , трифторметан CF<sub>3</sub>H) по отношению к диффузионным факелам метана и водорода при их одновременной подаче в горючее и окислитель (воздух). Найдено, что взаимосвязь указанных предельных концентраций даже классическим правилом качественно не описывается Ле-Шателье. Полученное аналитическое выражение, описывающее зависимость предельной концентрации флегматизатора, подаваемого с окислителем, от содержания флегматизатора в смеси с горючим существенно более точно описывает экспериментальные данные, чем классическое правило Ле-Шателье.

4. Разработана новая методика оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов, сочетающая в себе одновременное воздействие на горючую смесь искр как удара, так и трения.

Впервые показано, что наибольшая вероятность зажигания фрикционными искрами может наблюдаться не для бедных, а для богатых смесей.

5. На основе анализа экспериментальных данных по концентрационным пределам распространения пламени в смесях горючий газ (водород, метан) – флегматизатор (как химически инертный, так и обладающий ингибирующим действием) – воздух выявлены проявления эффекта самоингибирования при формировании концентрационных пределов распространения пламени.

6. На основе проведенных теоретических исследований выявлены границы применимости классического правила Ле-Шателье по отношению к пламенам предварительно перемешанных смесей и для смесей огнетушащих газов, подаваемых в окислитель, по отношению к диффузионным факелам.

7. Путем численного моделирования распространения плоского одномерного пламени в смеси водород – метан – воздух показано существенное ингибирующее действие добавок метана по отношению к водородовоздушному пламени, что является подтверждением важной роли эффектов самоингибирования при горении органических соединений.

8. Путем численного моделирования самовоспламенения водородсодержащих смесей в присутствии флегматизаторов различной химической природы показано, что концентрации активных центров (H, OH, О) в течении периода индукции самовоспламенения, когда температура смеси практически не изменяется, на несколько порядков превышают равновесные значения, т.е. цепной взрыв предшествует тепловому. Выявлено, что добавки азота и водяного пара приблизительно одинаково повышают температуру самовоспламенения, а добавки метана в диапазоне концентраций от 0 до 15 % (об.) слабо влияют на ее величину.

9. На основе результатов математического моделирования с использованием полевого метода изучено влияние газовых и водяных завес на предотвращение распространения аварийных утечек горючих газов и паров. Показано, что водяные завесы гораздо более эффективны в предотвращении распространения газового облака по сравнению с газовыми.

10. Полученные результаты работы нашли свое применение при разработке нормативных (ГОСТ Р 58068-2018, ГОСТ 12.1.044-2018) и методических (методическое пособие «Расчет концентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесей сложного состава») документов, при обеспечении пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли и в учебном процессе Академии ГПС МЧС России.

369

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pollard, R.T. The flammability limits of fluorobenzenes in oxygen and oxygen – nitrogen mixtures [Text] / R.T. Pollard // Combustion and Flame. – 1971. –  $N_{2}$  3. – P. 337–342.

2. Fuller, L.E. Fluorocarbon combustion studies. IV - Fundamental burning velocities of perfluorocyclobutane – oxygen mixtures [Text] / L.E. Fuller, E.A. Fletcher // Combustion and Flame. – 1969. – V. 13. – No 3. – P. 434–436.

3. Croom, E.F. The combustion of hydrocarbons and fluorosubstituted hydrocarbons with nitrogen trifluoride and nitrogen trifluoride – oxygen mixtures [Text] / E.F. Croom // Combustion and Flame. – 1966. – V. 10. –  $\mathbb{N}_{2}$  1. – P. 71–77.

4. Warnatz, J. Concentration – pressure – and temperature – dependence of the flame velocity in hydrogen – oxygen – nitrogen mixtures [Text]/J. Warnatz// Combustion Science and Technology. – 1981. – V. 25. –  $N_{0}$  5/6. – P. 203–213.

5. Баратов, А.Н. Новые средства пожаротушения [Текст] / А.Н. Баратов // Журнал ВХО им Д.И. Менделеева. – 1976. – № 4. – С. 369–379.

6. Mattula, R.A. Burning velocities of fluorocarbon – oxygen mixtures [Text] / R.A. Mattula, D.I. Orloff, J.T. Agnew // Combustion and Flame. – 1970. – V. 14. –  $N_{2}$  1. – P. 97–102.

7. Simmons, R.F. The burning velocities of near limit mixtures of propane, air and hydrogen bromide [Text] / R.F. Simmons, N.W. Right // Combustion and Flame. -1972. -V.  $18. - N_{2} 2. - P$ . 203–206.

8. Yu, G. Laminar flame speeds of hydrocarbon – air mixtures with hydrogen addition [Text]/G. Yu, C.K. Laro, C.K. Wu // Combustion and Flame. – 1986. – V. 63. – No 3. – P. 339 – 347.

9. Андреева, Н.В. Нормальные скорости распространения пламени в смесях
CO – O<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> [Текст] / Н.В. Андреева, А.И. Эльтанатов, И.И. Стрижевский //
Физика горения и взрыва. – 1987. – № 4. – С. 41–44.

10. Лисочкин, Я.А. Определение параметров взрыва при дефлаграции в замкнутом объеме газообразных фторированных мономеров и их смесей [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк, В.А. Рыкунов // Химическая физика. – 1998. – № 11. – С. 117–119.

11. Noto, T. Inhibition effectiveness of halogenated compounds [Text] / T. Noto, V. Babushok, A. Hamins, W. Tsang // Combustion and Flame.  $-1998. - N_{\rm P} 1/2. - P. 147-160.$ 

12. Babushok, V. Inhibition influence on the bistability of a CSTR [Text] / V. Babushok [et al.] // Combustion and Flame.  $-1997. - V. 108. - N_{2} 1. - P. 61-70.$ 

13. Азатян, В.В. Ингибирование развившейся детонации водородовоздушных смесей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2001. – № 1. – С. 55–58.

14. Ohtani, H. Experimental study on flammability characteristics of perfluorocarbons [Text] / H. Ohtani // Proceedings of the 6th International Symposium: Fire Safety Science. – Melbourne: IAFSS, 2001. – P. 245–254.

15. Ohtani, H. Combustion characteristics of flammable gas mixtures with halon alternatives gases [Text] / H. Ohtani // Proceedings of the 2nd NRIFD Symposium: Science, Technology and Standards for Fire Suppression Systems. – Mitaka, Tokyo: National Research Institute of Fire and Disaster, 2002. – P. 131–140.

16. Лисочкин, Я.А. Флегматизация метановоздушных смесей составами на основе углекислого газа и азота с добавками галоидуглеводородов [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 5. – С. 23–28.

17. Takahashi, A. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases [Text] / A. Takahashi [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2003. – V. A105. – P. 27–37.

18. Заманщиков, В.В. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов [Текст] / В.В. Заманщиков, В.А. Бунев // Физика горения и взрыва. – 2001. – № 4. – С. 15–24.

19. Лисочкин, Я.А. Взрывоопасность смесей трудногорючих хладонов с воздухом при повышенных давлениях [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // Физика горения и взрыва. – 2001. – № 1. – С. 32–34.

20. Zabetakis, M.G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors [Text] / M.G. Zabetakis // Bulletin 627. Bureau of Mines. – 1965. – 121 p.

21. Шебеко, Ю.Н. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее – разбавитель – закись азота [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 3. – С. 48–51.

22. Брандт, Б.Б. Взрывоопасность смесей окислов азота с горючими газами и парами [Текст] / Б.Б. Брандт [и др.] // Химическая промышленность. – 1960. – №5. – С. 419-425.

23. Tucker, D.M. The extinction of diffusion flames burning in various oxygen concentration by inert gases and bromotrifluoroethane [Text] / D.M. Tucker, D.D. Drysdale, D.Y. Rasbash // Combustion and Flame.  $-1981. - V.41. - N_{2}3. - P.293-300.$ 

24. Creitz, E.C. Extinction of fires by halogenated compounds – a suggested mechanism [Text] / E.C. Creitz // Fire Technology. – 1972. – V. 8. – No 2. – P. 131–136.

25. Lenig, P.G. Inflammability of jets of hydrogen and inert gas [Text] / P.G. Lenig // Ind. Engineering Chemistry.  $-1920. - V. 12. - N_{2} 10. - P. 1098-1100.$ 

26. Simmons, R.F. Some limiting oxygen concentrations for diffusion flames in air diluted with nitrogen [Text] / R.F. Simmons, H.G. Wolfhard // Combustion and Flame. – 1957. – V. 1. – No 2. – P. 155–161.

27. Реутт, В.Ч. Изучение процессов горения и загазованности при авариях и пожарах на объектах газоперерабатывающих заводов. Отчет по теме П – 159 – 73. Рук. Петров И.И. ВНИИПО. – Москва, 1974. – 147 С.

28. Takagi, T. Numerical simulation of the hydrogen diffusion flame [Text] / T. Takagi, K. Tada, M. Komigava // Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. – 1990. – V. 56. – № 527. – P. 245–250.

29. Голиневич, Г.Е. Естественная стабилизация и срыв оторванного турбулентного диффузионного газового факела [Текст] / Г.Е. Голиневич [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1991. – № 5. – С. 76–81.

30. Баев, Б.К. Устойчивость диффузионных пламен в затопленных и спутных струях [Текст] / Б.К. Баев, В.А. Ясаков // Физика горения и взрыва. – 1975. – № 2. – С. 163–178.

31. Kent, J.H. Extinction of laminar diffusion flames for liquid fuels [Text] / J.H. Kent, F.A. Williams // 15th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1974. – P. 315–325.

32. Аннушкин, Ю.М. Закономерности изменения длины диффузионных пламен газообразных топлив в спутном потоке воздуха [Текст] / Ю.М. Аннушкин, Е.Д. Свердлов // Физика горения и взрыва. – 1984. – № 3. – С. 46–51.

33. Kalghatgi, G.T. Blow- out stability of gaseous jet diffusion flames. Part I. In still air [Text] / G.T. Kalghatgi // Combustion Science and Technology. – 1981. – V. 26.
– № 5/6. – P. 233–239.

34. Kalghatgi, G.T. Blow- out stability of gaseous jet diffusion flames. Part II. Effect of cross wind [Text] / G.T. Kalghatgi // Combustion Science and Technology. – 1981. – V. 26. – No 5/6. – P. 241–244.

35. Takagi, T. Preferential diffusion effects on the temperature in usual and inverse diffusion flames [Text] / T. Takagi, Z. Xu, M. Komiyama // Combustion and Flame. – 1996. – V. 106. – № 3. – P. 252–260.

36. Driscoll, J.F. Measured lengths of supersonic hydrogen – air jet flames – compared to subsonic flame lengths – and analysis [Text] / J.F. Driscoll [et. al.] // Combustion and Flame. – 1996. – V. 107 –  $N_{2}$  1/2. P. 176–186.

37. Linteris, G.I. Extinction of cup – burner diffusion flames by catalytic and inert inhibitors [Text] / G.I. Linteris // Proceedings of the 2nd NRIFD Symposium – Science, Technology and Standards for Fire Suppression Systems. – Mitaka, Tokyo: National Research Institute of Fire and Disaster, 2002.

38. Азатян, В.В. Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом [Текст] / В.В. Азатян, Г.Г. Вагнер Г.Г., Г.К. Ведешкин // Журнал физической химии. – 2004. – № 6. – С. 1036–1044.

39. Azatyan, V.V. [Text] / V.V. Azatyan [et. al.] // Hydrogen Energy Progress XII. Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference. – Buenos Aires, Argentina, 1998. – P. 1965.

40. Азатян, В.В. Ингибирование различных режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 1. – С. 3–14.

41. Азатян, В.В. Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал физической химии. – 2002. – № 5. – С. 775–784.

42. Азатян, В.В. Особенности критических условий цепно- теплового взрыва [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2001. – № 5. – С. 12–23.

43. Азатян, В.В. Влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2006. – № 6. – С. 96–102.

44. Азатян, В.В. Химическое подавление взрыва смесей водорода с воздухом в условиях кумуляции при интенсивном инициировании горения [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Доклады Академии Наук. – 2004. – № 1. – С. 61–64.

45. Азатян, В.В. Механизм воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов на горение газов [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал Физической Химии. – 2003. – № 3. – С. 449–453.

46. Азатян, В.В. Гистерезисы концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал физической химии. – 1999. – № 4. – С. 670–676.

47. Babushok, V.I. Flame inhibition by effective fire suppressants [Text] / V.I. Babushok // Proceedings of the 2nd NRIFD Symposium: Science, Technology and Standards for Fire Suppression Systems. – Mitaka, Tokyo: National Research Institute of Fire and Disaster, 2002. 48. Jajaweera, T.M. Flame inhibition by phosphorus- containing compounds over a range of equivalence ratios [Text] / T.M. Jajaweera [et al.] // Combustion and Flame. -2005. - V. 140. - N 2. P. 103 - 115.

49. Linteris, G.T. Numerically predicted structure and burning velocity of premixed  $CO - Ar - O_2 - H_2$  flames inhibited by  $CF_3H$  [Text] / G.T. Linteris // Combustion and Flame. - 1996. - V. 107 - No 1/2. P. 72-84.

50. Азатян, В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонаци газов [Текст] / В.В. Азатян // Черноголовка: Редакционно- издательский отдел ИПХФ РАН, 2017. – 448 с.

51. Маршалл, В. Основные опасности химических производств [Текст] / В. Маршалл // Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 672 с.

52. Jansson, L. In: International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosion [Text] / L. Jansson [et al.] // The Eighth International Colloquium: Dust Explosions. – USA: Illinois, 1998. – P. 171–174.

53. Кравченко, В.С. Воспламеняющая способность электрического искрения [Текст] / В.С. Кравченко // Электричество. – 1952. – № 9. – С. 21–25.

54. Кочерга, Н.Г. Исследование условий обеспечения взрывоопасности рудничного производства, при эксплуатации которого возможно фрикционное горение: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 [Текст] / Кочерга Николай Григорьевич. – Днепропетровск, 1967. – 22 с.

55. А.с. 211009 СССР, МПК F 04d. Вентилятор [Текст] / И.А. Рашевский [и др.] (СССР). – № 1076585/24-6; заявл. 16.05.1966; опубл. 08.02.1968, Бюл. № 7. – 2 с. : ил.

56. Powell, F. Ignition of Gases and Vapors [Text] / F. Powell // Industrial and Engineering Chemistry. – 1969. – V. 61. – P. 29–37.

57. Гескин, С.С. Поджигание горючих смесей при одиночных ударах и моделирование процесса искрообразования [Текст] / С.С. Гескин, И.И. Стрижевский // Безопасность труда в промышленности. – 1968. – № 4. – С. 49–51.

58. Гескин, С.С. Условия применения алюминиевых сплавов во взрывоопасных помещениях [Текст] / С.С. Гескин // Безопасность труда в промышленности. – 1970. – № 6. – С. 48–49.

59. Гескин, С.С. Исследование процесса поджигания взрывоопасных парогазовоздушных смесей нагретыми при трении и ударах телами и выбор конструкционных материалов для подвижных узлов взрывозащищенного электрооборудования // В кн.: Взрывобезопасное электрооборудование [Текст] / С.С. Гескин. – М.: Энергия. – 1971. – С. 31–35.

60. Кочерга, Н.Г. К вопросу применения пневмозабутовочных машин в шахтах опасных по газу // В кн.: Безопасная эксплуатация электромеханического оборудования [Текст] / Н.Г. Кочерга. – Макеевка – Донбасс. – 1970. – С. 13–19.

61. Монюшко, В.Н. Количественная оценка взрывоопасности фрикционных искр [Текст] / В.Н. Монюшко // Безопасность труда в промышленности. – 1983. – № 12. – С. 37–38.

62. Кочерга, Н.Г. Предотвращение вспышек метана при работе исполнительных органов горных машин с помощью орошения // В кн.: Безопасная эксплуатация электромеханического оборудования [Текст] / Н.Г. Кочерга. – Макеевка – Донбасс. – 1971. – С. 3–9.

63. Гескин, С.С. Испытание взрывобезопасных вентиляторов [Текст] /
С.С. Гескин, Н.Г. Кочерга // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1965. –
№ 10. – С. 37–38.

64. Proust, C. Development of a method for predicting the ignition of explosive atmospheres by mechanical friction and impacts [Text] / C. Proust, [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. <math>-2007. - V. 20. - P. 349-369.

65. Komai, T. Ignition of methane - air mixtures by frictional sparks from light alloys [Text] / T. Komai, S. Uchida, M. Umezu // Safety Science.  $-1994. - V. 17. - N_{\text{O}} 1. - P. 91-102.$ 

66. Powell, F. Ignition of flammable gases and vapors by friction between footwear and flooring materials [Text] / F. Powell // Journal of Hazardous Materials. – 1977. – V. 2. – P. 309–319.

67. Schurlz, F. Experimentelle Untersuchungen über die Zündfähigkeit von Schlagfunken gegenüber explosiblen gasförmigen Gemischen [Text] / F. Schurlz, P. Dittmar // Arbeitsschutz. – 1963. – V. 10. – P. 259–266.

68. Пат. 2049332 Российская Федерация, МПК G01 N 33/20, Е 21F 5/00. Способ испытания на фрикционную безопасность образцов из легких сплавов [Текст] / Ихно С.А., Белоконь Г.С.; заявитель и патентообладатель – Макеевский науч.-исслед. ин-т по безопасности работ в горной промышленности. – № 5067567/28; заявл. 18.09.1992; опубл. 27.11.1995, Бюл. № 21. – 3 с.: ил.

69. Proust, C. A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust clouds [Text] / C. Proust // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2006. – V. 19. –  $N_{2}$  2. – P. 104–120.

70. Powell, F. Ignition of gases and vapors by friction and impact [Text] / F. Powell // Industrial Engineering Chemistry.  $-1969. - V. 61. - N_{2} 12. - P. 29-37.$ 

71. Lunn, G. Frictional ignition of powders: A review [Text] / G. Lunn // Health and Safety Laboratory, Harpur Hill, Buxton, Derbyshire SK17 9JN. UK. – 2002. – 34 p.

72. Kragelskii, I.V. Friction and Wear [Text] / I.V. Kragelskii. – London: Butterworth, 1965. – 150 p.

73. Proust, C. Toward modeling of frictional ignition [Text] / C. Proust, D. Raveau // Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium: Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. – Praha, 2004. – P. 3348-3358.

74. Mc Geehin, P. Optical techniques in industrial measurements: safety in hazardous environments [Text] / Mc P. Geehin [et al.] // Final report  $N_{2365/0/165/90/8-BCR-UK$ , 1994. – 15 p.

75. Carleton, F. Prenormative research on the use of optics in potentially explosive atmospheres [Text] / F. Carleton [et al.] / / Final report No SMT4-CT96-2104, 2000. - 145 p.

76. Rogers, R. Ignition of dust clouds and dust deposits by friction sparks and hotspot [Text] / R. Rogers [et al.] // Communication to Hazards XIX. – Manchester: Institution of Chemical Engineers, 2006. – P. 387–400.

77. Beyer, M. Mechanisch erzeugte Ziindgefarhren in explosionfahigen Atmospharen – Ergebnisse des MECHEX – Projektes [Text] / M. Beyer [et al.] // 10 PTB – BAM Kolloquium zum Fragen des chemisches and physikalischen sicherheitstechnik. – Berlin: BAM, 2004. – P. 7–12.

78. Киселев, Я.С. Физические модели горения в системе пожарной безопасности [Текст] / Я.С. Киселев, О.А. Хорошилов, Ф.В. Демехин. – Санкт – Петербург: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2009. – 347 с.

79. Светозаров, В.В. Элементарная обработка результатов измерений [Текст] / В.В. Светозаров. – М.: Изд. МИФИ, 1983. – 52 с.

80. Чернушкин, Ю.Н. Горючесть веществ и химические средства пожаротушения [Текст] / Ю.Н. Чернушкин, А.Н. Баратов, Н.М. Полознов. — М.: ВНИИПО, 1973. – С. 30.

81. Holmstedt, G.S. The upper limit of flammability of hydrogen in air, oxygen and oxygen- inert mixtures at elevated pressures [Text] / G.S. Holmstedt // Combustion and Flame.  $-1971. - V.17. - N_{2}3. - P. 295 - 301.$ 

82. Perlee, H.E. [Text] / H.E. Perlee, G.H. Martindill, M.G. Zabetakis // Bureau of Mines. Investigation № 6748. Washington. – 1966.

83. Шебеко, Ю.Н. Экспериментальное исследование концентрационных пределов воспламенения в смесях вида водород – кислород – разбавитель [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.Б. Ильин, А.В. Иванов // Журнал физической химии. – 1984. – № 4. – С. 862–865.

84. Шебеко, Ю.Н. Влияние хладонов на концентрационные пределы воспламенения углеводородов при горении в окислительных средах с повышенным содержанием кислорода [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1986. – №1. – С. 14–18.

85. Шебеко, Ю.Н. Моделирование сгорания газовоздушных смесей в замкнутом сосуде, заполненном пористой средой, при различных концентрациях кислорода в атмосфере [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2002. – №2. – С. 40–44.

86. Азатян, В.В. Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости разветвленно- цепных процессов [Текст] / В.В. Азатян // Кинетика и катализ. – 1977. – № 2. – С.282.

87. Mc Nesley, K.L. Flame velocimetry measurements of inhibited methane/oxygen flames using pulsed flame velocimetry [Text] / K.L. Mc Nesley [et al.] // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 1995. – P. 541–552.

88. Kopylov, S.N. The influence of oxidation of HFC's and FC's on their fire extinguishing and explosion preventing characteristics [Text] / S.N. Kopylov // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 2002. – P. 341.

89. Azatyan, V.V. A study of an influence of complex inhibitors on combustion characteristics of gaseous mixtures [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Book of Abstracts of the Third International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – Preston, University of Central Lancashire, 2000. – P. 16–17.

90. Агафонов, В.В. Особенности совместного применения огнетушащих аэрозолей с газовыми составами [Текст] / В.В. Агафонов, С.А. Кольцов, С.Н. Копылов // В кн.: Пожарная безопасность многофункциональных высотных зданий и сооружений. Материалы XIX научно- практической конференции. – М.: ВНИИПО, 2005. – Т. 2. – С. 172–178.

91. Zalosh, R.G. Propane inerting concentrations of two halon replacement gases blended with nitrogen [Text] / R.G. Zalosh, R.J. Edwards // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 1994. – P. 241–250.

92. Ogawa, Y. Effect of interaction between halogenated fire suppressants and inert gas on extinction limit of premixed flame [Text] / Y. Ogawa, N. Saito, Y. Saso // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). USA: Albuquerque, 1997. – P. 106–115.

93. Christian, S.D. Flame extinguishment with homogeneous solutions of a chemical agent dissolved in liquid carbon dioxide: synergism between physical and chemical extinguishing agents [Text] / S.D. Christian [et al.] // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 1996. P. 237–246.

94. Hamins, A. Extinction of nonpremixed flames with halogenated fire suppressants [Text] / A. Hamins [et al.] // Combustion and Flame.  $-1994. - V.99 - N_{\odot}$  2. -P.221-230.

95. Linteris, G.T. Inhibition of premixed methane – air flames by fluoromethanes [Text]/G.T. Linteris, L. Truett // Combustion and Flame. – 1996. – No 1/2. – V. 105. – P. 15–27.

96. Takahashi, K. An investigation of combystion of bromine – free polyfluorocarbons [Text] / K. Takahashi, Y. Sekjuji, T. Inomata // Combustion Science and Technology. – 1994. – V. 102. –  $\mathbb{N}_{2}$  1-6. – P. 213–230.

97. Копылов, С.Н. Гептафторпропан как замена хладона 111 В2 в тушении и взрывопредупреждении [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, С.М. Игумнов // Пожарная безопасность. – 2005. – № 2. – С. 51–55.

98. Баратов, А.Н. Новое средство объемного пожаротушения [Текст] /
А.Н. Баратов, А.А. Родин, О.П. Ребристая // Пожарная безопасность. – 2005. –
№ 6. – С. 76–78.

99. Копылов, С.Н. Дибромиды как перспективные огнетушащие составы с коротким временем жизни в атмосфере [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, О.Н. Карпухин // Пожарная безопасность. – 2005. – № 4. – С. 79–82.

100. Lecrlerc, V. Inhibiting effect of  $CF_3I$  on the reaction between  $CH_4$  and  $O_2$ in a jet – stirred reaction [Text] / V. Lecrlerc [et al.] // Combustion and Flame. – 1997. – V. 109. – No 2. – P. 285–292.

101. Saito, W. Fire extinguishing effect of mixed agents of halon 1301 and inert gas [Text] / W Saito, Y. Saso [et al.] // Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium: Fire Safety Science. – Melbourne: IAFSS, 1997. – P. 901–910.

102. СП 5.13130.2009. Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009.

103. ISO 14520-10:2016. Gaseous fire-extinguishing systems - Physical properties and system design - Part 10: HFC 23 extinguishant [Text]. – Geneve: ISO, 2000.

104. NFPA 2001. Standard on clean agent fire extinguishing systems.

105. Лисочкин, Я.А. Оценка взрываемости фторсодержащих мономеров и их смесей по минимальному давлению зажигания при фиксированной энергии воспламенения [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // Физика горения и взрыва. – 2006. – № 2. – С. 19–22.

106. Saso, Yu. Extinction of counterflow diffusion flames with halon replacements [Text] / Yu. Saso [et. al.] // Fire Safety Journal. - 1996. - V. 26. - No 4. - P. 303-326.

107. Saso Yu. Binary  $CF_3Br$  – and  $CF_3H$  – inert flame suppressants: effect of temperature on the flame inhibition effectiveness of  $CF_3Br$  and  $CF_3H$  [Text] / Yu. Saso [et. al.] // Combustion and Flame. – 1999. – V. 118. – No 3. – P. 489–499.

108. Liao, C. Flammability limits and peak concentrations: the use of new technoloque and results [Text] / C. Liao, Y. Ogawa, Y. Saso // Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Seminar: Fire and Exposion of Substances and Venting of Deflagrations.– Moscow: VNIIPO, 1997. – P. 195–206.

109. Grosshandler, W.L. Suppression of high speed flames and quasi detonation [Text] / W.L. Grosshandler, G.W. Gmurchzuk // Proceedings of the 5<sup>th</sup> international Symposium: Fire Safety Science. – Melbourne: IAFSS, 1997. – P. 853–864.

110. Grosshandler, W.L. Suppression effectiveness of extinguishing agents under highly dynamic conditions [Text] / W.L. Grosshandler, G.W. Gmurchzuk, D.L. Lowe // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium: Fire Safety Science. – Ottawa: IAFSS, 1995. – P. 925–936.

111. Hamins, A. Suppression of ignition over a heated metal surface [Text] / A. Hamins, P. Borthwick // Combustion and Flame. – 1998. – V. 112. – No 1/2. – P. 161– 170. 112. Holmstedt, G. Investigation of scale effects of halon and alternatives regarding flame extinguishing, inerting concentration and thermal decomposition products [Text] / G. Holmstedt, P. Andersson, J. Andersson // Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium: Fire Safety Science. – Ottawa: IAFSS, 1995. – P. 853–864.

113. Shebeko, Yu. N. The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // Combustion and Flame Journal.  $-2000. - V. 121. - N_{\odot} 3. - P. 542-547.$ 

114. Шебеко, Ю.Н. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения водородовоздушных смесей [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.]
// Физика горения и взрыва. – 1989. – №3. – С. 32–36.

115. Shebeko, Yu.N. Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // Combustion and Flame.  $-1995. - V.102. - N_{2}4. - P.427-437.$ 

116. Азатян, В.В. Влияние озонобезопасных ингибиторов на характеристики
горения газовоздушных смесей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] //
Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – Т. 8. – № 5. – С. 3–8.

117. Шебеко, Ю.Н. Расчетная оценка концентрационных пределов распространения пламени в предварительно перемешанных газовых смесях вида горючее – окислитель – флегматизатор [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 1999. – №3. – С. 57 – 73.

118. Shebeko, Yu.N. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible – oxidizer – diluent [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // Fire Safety Journal. – 2002. – V.37. – No 3/4. – P. 549–568.

119. Монахов, В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ [Текст] / В.Т. Монахов. – М.: Химия, 1979. – 491 с.

120. Азатян, В.В. Кинетические режимы развившегося цепного горения [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2003. – № 3. – С. 127–137.

121. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва [Текст] / Я.Б. Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980 – 478 с.

122. Ronney, P.D. Near-limit flame structures at low Lewis number [Text] / P.D.Ronney // Combustion and Flame. – 1990. – V. 82. – No1. – P. 1–14.

123. Mitani, T. Studies of cellular flames in hydrogen- oxygen- nitrogen mixtures [Text] / T. Mitani, F.A. Williams // Combustion and Flame. – 1980. – V.39. – №2. – P. 169–190.

124. Linteris, G.T. Burning rate of premixed methane – air flames inhibited by fluorinated hydrocarbons [Text] / G.T. Linteris, L. Truett // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 1994. – P. 217 – 228.

125. Fuss, S.P. Inhibition of premixed methane – air flames by submission of water mist [Text] / S.P. Fuss [et al.] // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 2000. – P. 242–250.

126. Babushok, V. The influence of halogenated fire suppressants on the combustion of  $C_1 - C_2$  hydrocarbons [Text] / V. Babushok [et al.] // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 1996. – P. 271–282.

127. Bregeon, B. Near – limit downward propagation of hydrogen and methane flames in oxygen – nitrogen mixtures [Text] / B. Bregeon, A.S. Gordon, F.A. Williams // Combustion and Flame. – 1987. – V. 33. –  $N_{2}$  1. – P. 33–46.

128. Азатян, В.В. Влияние фторированных углеводородов на нормальную скорость горения водорода и метана в воздухе [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – № 2. – С. 3–7.

129. Зельдович, Я.Б. Химическая физика и гидродинамика. Избранные труды [Текст] / – М.: Наука, 1984. – 374 с.

130. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций [Текст] / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черноголовка: ИХФЧ РАН, ИСМ РАН, 1997. – 266 с.

131. Macek, A. Flammability limits – a re- examination [Text] / A. Macek // Combustion Science and Technology. – 1979. – V.  $21 - N_{2} 1/2$ . – P. 43–52.

132. Азатян, В.В. Ингибирование горения и детонации водородо- воздушных смесей за фронтом ударной волны [Текст] / В.В. Азатян, В.А. Павлов, О.П. Шаталов // Кинетика и катализ. – 2005. – № 6. – С. 835–846.

133. Korobeinichev, O.P. Experimental study and modeling of the effect of phosphorous containing compounds on premixed atmospheric methane- oxygen flame structure and propagating velocity [Text] / O.P. Korobeinichev [et al.] // Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC). – USA: Albuquerque, 2001. – P. 173 – 186.

134. Mantashyan, A.A. Influence of sulfurous gas SO<sub>2</sub> on hydrogen- oxygen mixtures chain self- ignition and combustion [Text] / A.A. Mantashyan, A.G. Mikaelyan // Book of Abstracts of the 5<sup>th</sup> International Seminar: Flame Structure. – Russia: Novosibirsk, 2005. – P. 86-87.

135. Coward, H.F. Limits of flammability of gases and vapors [Text] / H.F. Coward, G.W. Jones // Bulletin 503. Bureau of Mines. – 1952.

136. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – Введ. 1991-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 100 с.

137. Шебеко, Ю.Н. Особенности горения смесей горючих газов с парами хладонов при распространении пламени сверху вниз [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1982. – № 6. – С. 27–30.

138. Бадалян, А.М. Влияние давления на пределы распространения гомогенных газовых пламен [Текст] / А.М. Бадалян [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1981. – № 3. – С. 38–44.

139. Кривулин, В.Н. Влияние ускорения на пределы распространения гомогенных газовых пламен [Текст] / В.Н. Кривулин [и др.] // Физика горения взрыва. – 1981. – № 1. – С. 47–51.

140. Babushok, V. Influence of  $CF_3I$ ,  $CF_3Br$  and  $CF_3H$  on the high temperature combustion of methane [Text] / V. Babushok [et al.] // Combustion and Flame. – 1996. – V. 107. – No 4. – P. 351–367.

141. Douglass, C.H. Low pressure flat flame studies of  $C_2F_4/O_2$  [Text] / C.H. Douglass, B.A. Williams, J.R. Mc Donald // Combustion and Flame. – 1996. – V. 107. – No 4. – P. 475–478.

142. Копылов, С.Н. Механизм деструкции фторированных углеводородов
в пламени [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов // Пожарная безопасность. – 2005.
– № 2. – С. 56–62.

143. Промышленные фторорганические продукты. Справочник [Текст] / Санкт- Петербург: Химия, 1996. – 541 с.

144. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Ленинград: Химия, 1982. – 591 с.

145. Parks D.J. Fundamental flame speed measurements in combustion gases containing  $CF_3Br$  [Text] / D.J. Parks, N.J. Alvares, D.G. Beason // Fire Safety Journal.-1980.  $-V.2. - N_{2} 4. - P. 237-247.$ 

146. Скачков, Г.И. Кинетическое моделирование непромотированного и промотированного воспламенения горючих газов [Текст]: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Скачков Геннадий Иванович. – М.: Институт химической физики АН СССР, 1984. – 316 с.

147. Баратов, А. Н. Пожарная опасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд. в 2 кн. [Текст] / А. Н. Баратов [и др.] – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – 496 с.; Кн. 2. – 384 с.

148. Мольков, *В.В.* Определение нормальной скорости пламени методом обратной задачи в бомбе постоянного объема [Текст] / В.В. Мольков [и др.] // В кн: Пожарная профилактика. – М.: ВНИИПО, 1986. – С. 37-48.

149. Balakhnine, V.P. Reaction mechanism and rate constants in lean hydrogennitrous oxide flames [Text] / V.P. Balakhnine, J. Vandooren, P.J. Van Tiggelen // Combustion and Flame. – 1977. – V. 28. – No2. – P. 165-173.

150. Matula, R.A. Burning velocities of fluorocarbon-oxygen mixtures [Text] / R.A. Matula, D.I. Orloff, J.T. Agnev // Combustion and Flame.  $-1970. - V.14. - N_{2}1. - P. 97-102.$ 

151. Fletcher, E.A. Fluorocarbon combustion studies. III. Deflagration in perfluorocyclobuthane- oxygen mixtures. Spatial velocities and limits in a 2.5 cm tube [Text] / E.A. Fletcher, D.B. Kittelson // Combustion and Flame. – 1968. – V.12. –  $N_{2.}$  – *P*. 164-165.

152. Брандт, Б.Б. Взрывоопасность смесей окислов азота с горючими газами и парами [Текст] / Б.Б. Брандт [и др.] // Химическая промышленность. – 1965. – №4. – С. 279-284.

153. Бабкин, В.С. Особенности динамики сгорания газа в закрытых сосудах при разных законах изменения поверхности пламени [Текст] / В.С. Бабкин, П.К. Сеначин, Т.В. Крахтинова // Физика горения и взрыва. – 1982. – № 6. – С. 14-20.

154. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах [Текст] / Чл.-кор. АН СССР проф. Я. Б. Зельдович, канд. физ.-матем. наук В. В. Воеводский. - Москва: ММИ Ред.-изд. отд., 1947. - IV, 294 с.

155. Linteris, G. The exothermic reaction of fire suppressants [Text] / G. Linteris
[et al.] // Proceedings of the Seventh International Seminar: Fire and Explosion Hazards.
University of Maryland. – 2013. – P. 443–452.

156. Азатян, В.В. Влияние хладонов на характеристики горения газовоздушных смесей в замкнутом сосуде [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 3. – С. 8–18.

157. Вильямс, Φ.А. Теория горения [Текст] / Ф.А. Вильямс. – М.: Наука, 1968. – 478 с.

158. Hugget, C. Habitable atmospheres which do not support combustion [Text] / C. Hugget // Combustion and Flame.  $-1973. - V. 20. - N_{\rm P} 1. - P. 140-142.$ 

159. Masri, A.R. Chemical inhibition of nonpremixed flames of hydrocarbon fuels with  $CF_3Br$  [Text] / A.R. Masri // Combustion Science and Technology. – 1994. – V. 96. –  $N_{2}$  4–6. – P. 189–212.

160. Карпов, В.Л. Пожарная опасность аварийных выбросов горючих газов [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 05.26.03: защищена 30.09.2004 / Карпов Вадим Леонидович. – Москва, 2004. – 331 с.

161. Карпов, В.Л. Пожаробезопасность регламентных и аварийных выбросов горючих газов. Часть 1. Предельные условия устойчивого горения и тушения диффузионных факелов в неподвижной атмосфере [Текст] / В.Л. Карпов // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 3. – С. 36–43.

162. Карпов, В.Л. Пожаробезопасность регламентных и аварийных выбросов горючих газов. Часть 2. Предельные условия устойчивого горения и тушения диффузионных факелов в подвижной атмосфере [Текст] / В.Л. Карпов // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 4. – С. 40–47.

163. Vranos, V. An experimental study of the stability of hydrogen- air diffusion flames [Text] / V. Vranos, E.D. Taback, C.W. Shipman // Combustion and Flame. – 1968. – V. 12, № 3. – P. 253 – 260.

164. Замышевский, Э.Д. Экспериментальное исследование условий диффузионного горения газов и паров в различных средах [Текст] / Э.Д.
Замышевский [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1998. – № 2. – С. 3– 8.

165. Shebeko, Yu.N. An experimental investigation of blow – out limits for hydrogen – diluent diffusion flames [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // Combustion and Flame. – 1999. – V. 117. –  $N_{2}$  4. – P. 438–440.

166. Yoon, Y. Blow – out stability limits of a hydrogen jet flame in a supersonic heated air stream [Text] / Y. Yoon, J.M. Danbar, J.F. Driscoll // Combustion Science and Technology. – 1994. – V. 97, No 1–3. – P. 137 – 156.

167. Ishizuka, S. An experimental study of effect of inert gases on extinction of laminar diffusion flames [Text] / S. Ishizuka, H. Tsuji // 18th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1981. – P. 695–703.

168. Niioka, T. Experimental study on inhibited diffusion and premixed flames in a counterflow system [Text] / T. Niioka T., T. Mitani, M. Takahashi // Combustion and Flame.  $-1983. - V. 50. - N_{\odot} 1. - P. 89-97.$ 

169. Махаринский, Л.Е. Экспериментальное исследование влияния некоторых ингибиторов на диффузионное пламя пропана [Текст] / Л.Е. Махаринский [и др.] // Химическая физика. – 1983. – № 5. – С. 693-697.

170. Chen, R., Axelbaum R.L. Scalar dissipation rate at extinction and the effects of oxygen – enriched combustion [Text] / R. Chen, R.L. Axelbaum // Combustion and Flame. – 2005. – V. 142. –  $N_{2}$  1. – P. 62–71.

171. ГОСТ Р 53280.3-2009. Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть З. Газовые огнетушащие вещества. Общие технические требования. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 2009-05-01. – М: Стандартинформ. – 2009. – 9 с.

172. Николаев, В.М. Модель тушения материалов газовыми инертными составами [Текст] / В.М. Николаев, В.Н. Крюков // В кн.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом средах. – М.: ВНИИПО, 1979. – С. 74-90.

173. Еремин, В.И. Исследование процесса гашения диффузионного пламени в спутном потоке [Текст] / В.И. Еремин, В.М. Николаев, В.Г. Михайлов // В кн.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом средах. – М.: ВНИИПО, 1981. – С. 42-48.

174. Николаев В.М. О задержке тушения диффузионного пламени [Текст] / В.М. Николаев, Г.Е. Голиневич // В кн.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом средах. – М.: ВНИИПО, 1981. – С. 48-54.

175. Shebeko, Yu.N. Experimental investigation of conditions for extinguishing of diffusion flames of gases and vapours in various atmospheres [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Seminar: Fire and Exposion of Substances and Venting of Deflagrations. – Moscow: VNIIPO, 1997. – P. 769–778.

176. Шебеко, Ю.Н. Экспериментальное исследование предельных условий диффузионного горения газов и паров в различных средах [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 1999. – №2. – С. 5-10.

177. Инструкция по наливу, сливу и перевозке сжиженных углеводородных газов в железнодорожных вагонах-цистернах [Текст]: утв. Мингазпромом СССР 28.12.1979: ввод в действие с 01.01.1980. – М.: Недра, 1980. – 32 с.

178. Технические требования на запорно-пломбировочные устройства механические для железнодорожных цистерн и вагонов [Текст]. – М.: МПС, 1998. – 5 с.

179. Правила противопожарного режима в Российской Федерации [Текст]: утв. Пост. Прав. Рос. Федерации от 25.04.2012 № 390. – М.: Эксмо, 2016. – 112 с. – ISBN 978-5-699-93311-2.

180. Таубкин, С.И. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы [Текст] / С.И. Таубкин. – М.: ВНИИПО МЧС России, 1998. – 600 с.

181. ГОСТ 22782.0-81 (СТ СЭВ 3141-81). Электрооборудование
взрывозащищенное. Общие технические требования и методы испытаний [Текст].
– Введ. 1982-07-01. – М.: Госстандарт. – 1982. – 32 с.

182. ГОСТ 32407-2013 (ISO/DIS 80079-36). Взрывоопасные среды. Часть 36. Неэлектрическое оборудование для взрывоопасных сред. Общие требования и методы испытаний [Текст]. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 86 с.

183. Технический регламент Таможенного союза 012/2011. О безопасности оборудования для работы во взрывоопасных средах [Электронный ресурс]: утв. реш. комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 № 825. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru.

184. Методика оценки искробезопасности материалов [Текст]. – М.: ВНИИПО МЧС России. – 2000. – 11 с.

185. Шебеко, Ю.Н. Экспериментальная оценка искрообразующей способности материалов в среде горючих газов и паров [Текст] / Ю.Н. Шебеко, [и др.] // Материалы XV научн.-практ. конф.: Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков. – М.: ВНИИПО МЧС России, 1999. – Ч. 1. – С. 24–26.

186. Шебеко, Ю.Н. Методы исследования искробезопасности материалов [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – № 1. – С. 18–27.

187. Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности [Текст] / Н.Н. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с.

188. Франк- Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д.А. Франк- Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

189. Lewis, B. Combustion, explosion and flame in gases [Text] / B. Lewis, G. Von Elbe. – New York, London: Academic Press, 1987.

190. Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты [Текст] / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббе. – М.: Физматлит, 2003. – 351 с.

191. Азатян, В.В. Различные кинетические режимы горения водорода в области третьего предела воспламенения и роль разветвления цепей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 1998. – № 2. – С. 117 – 123.

192. Азатян, В.В. Неизотермические режимы разветвленно- цепных процессов и новые аспекты теории [Текст] // Кинетика и катализ. – 1999. – Т.40, № 6. – С. 818 – 825.

193. Азатян, В.В. Температурная зависимость скорости разветвленноцепных процессов [Текст] / В.В. Азатян, А.А. Шавард // Известия АН СССР. Сер. Хим, 1977. – С. 2460-2463.

194. Baulch, D.L. Summary tables of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1 [Text] / D.L. Baulch [et al.] // Combustion and Flame. – 1994. –  $V. 98. - N_{2} 1. - P. 59-79.$ 

195. Копылов, С.Н. Влияние гомогенных ингибиторов на характеристики воспламенения и горения газовоздушных смесей [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Копылов Сергей Николаевич. – М.:ВНИИПО, 1998. – 114 с.

196. Соколик, А.С. Самовоспламенение, пламя и взрывы в газах [Текст] / А.С. Соколик. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 427 с.

197. Dixon- Lewis G. Flammability and chemical inhibition // Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Seminar: Fire and Explosion of Substances and Venting of Deflagrations.– Moscow: VNIIPO, 1997.– P. 72–86.

198. Kuchta, J.M. Investigation of fire and explosion accidents in the chemical, mining and fuel – related industries. A manual [Text] / J.M. Kuchta // Bulletin 680. Bureau of Mines. – 1985. – 84 p. 199. Бунев, В.А. О причинах отклонения от правила Ле- Шателье для пределов распространения пламени [Текст] / В.А. Бунев, В.С. Бабкин // Физика горения и взрыва. – 1975. – № 1. – С. 135–138.

200. Розловский, А.И. Унифицированная закономерность для нижнего концентрационного предела распространения пламени [Текст] / А.И. Розловский, Б.Б. Брандт // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – № 6. – С. 1331–1334.

201. Баратов, А.Н. Пожарная безопасность [Текст] / А.Н. Баратов, В.А. Пчелинцев. – М.: Из-во Ассоциации строительных вузов. – 1997. – 171 с.

202. Монахов, В.Т. Метод расчета концентрационных пределов воспламенения смесей горючих газов с негорючими [Текст] / В.Т. Монахов [и др.] // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 3. – М.: ВНИИПО, 1980. – С. 45–54.

203. Бунев, В.А. Об эффекте синергизма в процессах распространения пламени [Текст] / В.А. Бунев, В.С. Бабкин // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 6. – С. 26–28.

204. Азатян, В.В. Роль обрыва реакционных цепей в подавлении углеводородами горения водородовоздушных смесей [Текст] / В.В. Азатян, В.И. Калачев, В.В. Масалова. Препринт. – Черноголовка: ИСМАН, 2006. – 12 с.

205. Шебеко, Ю.Н. Исследование закономерности горения тройных смесей горючее – воздух – разбавитель в окрестности точки флегматизации [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.Я. Корольченко, А.В. Иванов // Физика горения и взрыва. – 1981. – № 6. – С. 130–133.

206. Ishizuka, S. An experimental study of effect of inert gases on extinction of laminar diffusion flames [Text] / S. Ishizuka, H. Tsuji // 18th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1981. – P. 695–703.

207. Бабкин, В.С. Ингибирование водородо- воздушных пламен при высоких давлениях [Текст] / В.С. Бабкин, А.В. Вьюн // Физика горения и взрыва. – 1981. – № 5. – С. 8–13.

208. Mitani, T. Flame retardant effects of  $CF_3Br$  and  $NaHCO_3$  [Text] / T. Mitani // Combustion and Flame. - 1983. - V. 50. - No 2. - P. 177-188.

209. Liu, D.D.S. Laminar burning velocities of hydrogen – air and hydrogen – air –steam flames [Text] / D.D.S. Liu, R. Mac Farlane // Combustion and Flame. – 1983. – V. 49. –  $N_{2}$  1 – 3. – P. 59–71.

210. Yu, G. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition [Text] / G. Yu, C.K. Law, C.K. Wu // Combustion and Flame. – 1986. – V. 63. –  $N_{0}$  3. – P. 339–347.

211. Egalfopoulos, F.N. Laminar flame speeds of methane – air mixtures under reduced and elevated pressures [Text] / F.N. Egalfopoulos, P. Cho, C.K. Law // Combustion and Flame. – 1989. – V. 76. –  $N_{2}$  3/4. – P. 375–391.

212. Egalfopoulos, F.N. Chain mechanism in the overall reaction orders in laminar flame propagation [Text] / F.N. Egalfopoulos, C.K. Law // Combustion and Flame. – 1990. – V. 80. –  $N_{2}$  1. – P. 7–16.

213. Koroll, G.W. Burning velocities of hydrogen – air mixtures [Text] / G.W. Koroll, R.K. Kumar, E.M. Bowles // Combustion and Flame. – 1993. – V. 94. –  $N_{2}$  3. – P. 330–340.

214. He, L. Premixed hydrogen – oxygen flames. Part 1. Flame structure near the flammability limits [Text] / L. He, P. Clavin // Combustion and Flame. – 1993. – V. 93. –  $N_{\odot} 4. - P. 391-407.$ 

215. Hirschfelder, J.O. Molecular theory of gases and liquids [Text] / J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird. – New York: John Wiley and Sons, 1954. – 275 p.

216. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] / В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – 573 с.

217. Smoot, L.D. Prediction of propagation methane – air flames [Text] / L.D. Smoot, W.C. Hecker, G.A. Williams // Combustion and Flame. – 1976. – V. 26. –  $N_{2}$  3. – P. 323 – 342.

218. Warnatz, J. Combustion chemistry [Text] / J. Warnatz. – New York: Springer-Verlag, 1984. – 197 p.

219. Baulch, D.L. Evaluated kinetic data for combustion modelling [Text] / D.L. Baulch [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1992. – V. 21. –  $N_{2}$ 2. – P. 411–429. 220. Atkinson R. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI-IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry [J] [Text] / R. Atkinson [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data,  $-1992. -V. 21. -N_{\odot} 3. -P. 1125-1568.$ 

221. Tsang, W. Chemical kinetic data for combustion chemistry [Text] / W. Tsang, R.F. Hampson // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1986. – V. 15. – № 3. – P. 1087-1279.

222. Sutherland, J.W. Rate constant for the reaction of O (P) with H by the flash photolysis-shock tube and flash photolysis-resonance fluorescence techniques [Text] / J.W. Sutherland [et al.] // 21th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1986. – P. 929–941.

223. Азатян, В.В. Самоторможение горения водорода и некоторые вопросы неизотермического режима цепных реакций [Текст] / В.В. Азатян, А.А. Шавард // Кинетика и катализ. – 1981. – № 1. – С. 10 –106.

224. Camp, A.L. Light water reactor hydrogen manual. NUREG / CR – 2726. SAND 82 -1137 / Camp A.L. [et al.] // Albuquerque, New Mexico: Sandia National Laboratory, 1983. – 939 p.

225. Biordi, J.C. Chemical flame inhibition using molecular beam mass spectrometry [Text] / J.C. Biordi, C.P. Lazarra, J.F. Papp // Bureau of Mines Report of Investigation. RI 8307. Bureau of Mines. – 1979. – 112 p.

226. Molkov, V.V. Hydrogen safety research: state-of-the art [Text] / V.V. Molkov // Proceedings of the 5-th International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – Edinburgh: University of Edinburgh, 2008. – P. 28–43.

227. Kikukawa, S. Risk assessment for liquid hydrogen fueling stations [Text] / S. Kikukawa, H. Mitsuhashi, A. Miyake // Proceeding of the 7-th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions. Saint Petersburgh, 2008. – V.3. – P. 334-342.

228. Shebeko, Yu.N. Hydrogen fire and explosion safety of atomic power plants [Text] / Yu.N. Shebeko. – In: Prevention of Hazardous Fires and Explosions. Ed. Zarko V.E., Weiser V., Eisenreich N., Vasilev A.A. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 135–149.

229. Льюис, Б. Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е издание [Текст] / Б. Льюис, Г. Эльбе. – М.: Мир, 1968. – 592 с.

230. Conti, R.S. Thermal autoignition temperatures for hydrogen-air and methane-air mixtures [Text] / R.S. Conti, M. Hertzberg // Journal of Fire Science. – 1988. –  $V.6. - N_{2}5. - P.348-355.$ 

231. Diebaili, N. Effect of the initial temperature and composition of a hot transient jet on the ignition of  $H_2$ -air mixtures [Text] / N. Diebaili [et al.] // 25th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1994. – P. 38.

232. Diebaili, N. Ignition of a combustible mixtures by a hot unsteady gas jet [Text]
/ N. Diebaili [et al.] // Combustion Science and Technology. – 1995. – V. 104. – № 4–6.
– P. 273–285.

233. Fotache, C.G. Ignition of hydrogen–enriched methane by heated air [Text] / C.G. Fotache, T.G. Kreutz, C.K. Law // Combustion and Flame. – 1997. – V. 110. –  $N_{2}$  4. – P. 429–440.

234. Гонтковская, В.Т. Кинетика окисления водорода в широкой области давлений и температур [Текст] / В.Т. Гонтковская, И.С. Гордополова, В.Я. Басевич // Физика горения и взрыва. – 1981. – № 1. – С. 64–68.

235. Гонтковская, В.Т. Зависимость механизма и кинетики окисления водорода от температуры и давления смеси [Текст] / В.Т. Гонтковская [и др.] // Кинетика и катализ. – 1981. – №5. – С. 1124–1133.

236. Головичев, В.И. Численный анализ кинетических моделей воспламенения водорода [Текст] / В.И. Головичев, В.И. Димитров, Р.И. Солоухин // Физика горения и взрыва. – 1973. – №1. – С. 95–101.

237. Димитров, В.И. Простая кинетика [Текст] / В.И. Димитров. – Новосибирск: Наука, 1982. – 380 с.

238. Lovachev, L.A. Kinetics of hydrogen oxidation. Part 4. Inhibition and catalysis at high degree of conversion [Text] / L.A. Lovachev, L.N. Lovachov // Combustion Science and Tehnology. – 1979. – V. 19. –  $N_{2}$  5/6. – P. 195–205.

239. Lovachev, L.A. Kinetics of hydrogen oxidation. Part 6. Inhibition and catalysis of lean mixtures [Text] / L.A. Lovachev, L.N. Lovachov // Combustion Science and Tehnology.  $-1980. - V. 23. - N_{2} 5/6. - P. 181-189.$ 

240. Cain, T.M. Autoignitions of hydrogen at high pressure [Text] / T.M. Cain // Combustion and Flame.  $-1997. - V. 111. - N \ge 1/2. - P. 124 - 132.$ 

241. Баратов А.Н. Горение – пожар – взрыв – безопасность / А.Н. Баратов. – М.: ВНИИПО, 2003. – 363 с.

242. Азатян, В.В. Разветвленно- цепная природа горения водорода при атмосферном давлении [Текст] / В.В. Азатян, А.Г. Мержанов // Химическая физика. –2008. – №11. – С. 93–96.

243. Азатян, В.В. Невозможность теплового взрыва гремучей смеси без цепной лавины [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Кинетика и катализ. – 2009. – № 2. – С. 176–181.

244. Shapiro, Z.M. Hydrogen flammability data and application to PWR loss-of-Coolant accidents. WAPD-SC-545 [Text] / Z.M. Shapiro, T.R. Moffette. – Bettis Plant, 1957.

245. Drake, M.C. Temperature profiles of inhibited flames using Raman spectroscopy [Text] / M.C. Drake, J.W. Hastie // Combustion and Flame. -1981. - V.40. $- N_{\rm D} 2. - P. 201-211.$ 

246. Шебеко, Ю.Н. Механизм влияния HCl и HBr на химические процессы при горении окиси углерода [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.Я. Корольченко, А.Н. Баратов // Химическая физика. – 1984. – № 1. – С.99–103.

247. Коробейничев, О.П. Разветвленные цепные реакции в процессах помотирования и ингибирования горения водорода [Текст] / О.П. Коробейничев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2010. – №2. – С. 26-35.

248. Цариченко, С.Г. Определение концентрационных пределов распространения пламени в водородсодержащих смесях с флегматизаторами [Текст] / С.Г. Цариченко [и др.] // Химическая промышленность. – 1991. – № 10. – С. 590-592.

249. Шебеко, Ю.Н. Расчет концентраций горючего и флегматизатора в экстремальной точке области воспламенения [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.В. Иванов, А.Б. Ильин // Физика горения и взрыва. – 1982. – № 4. – С.31-35.

250. *Баратов, А.Н.* Химическое ингибирование пламени [Текст] / А.Н. Баратов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1967. – № 3. – С.276-284.

251. Dixon-Lewis, G. Mechanism of inhibition of hydrogen-air flames by hydrogen bromide and its relevance to the general problem of flame inhibition [Text] / G. Dixon-Lewis // Combustion and Flame.  $-1979. - V.36. - N_{2} 1. - P. 1-14.$ 

252. Dixon-Lewis, G. Aspects of flame inhibition by halogen compounds [Text] / G. Dixon-Lewis, R.J. Simpson // 16th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1976. – P. 1111–1119.

253. Fristrom, R.M. An interpretation of the inhibition of C-H-O flames by C-H-X compounds [Text] / R.M. Fristrom, P. Van Tiggelen // 17th Symposium (International) on Combustion. – Leeds, 1979. – P. 773–785.

254. Lovachev, L.A. Kinetics of hydrogen oxidation. Part 3. Catalysis with hydrogen bromide [Text] / L.A. Lovachev, L.N. Lovachev // Combustion Science and Technology.  $-1978. - V. 18. - N_{\odot} 5/6. - P. 191-198.$ 

255. Homann, K.N. The effect of pressure on the inhibition of ethylene flames [Text] / K.N. Homann, R. Poss // Combustion and Flame. – 1972. – V.18. – №2. – P. 300-302.

256. Westbrook, C.K. Inhibition of laminar methane-air and methanol-air flames by hydrogen bromide [Text] / C.K. Westbrook // Combustion Science and Technology. –  $1980. - V. 23. - N_{2} 5/6. - P. 191-202.$ 

257. Biordi, J.C. Flame structure studies of CF<sub>3</sub>Br inhibited methane flames. II. Kinetics and mechanism [Text] / J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp // 15th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1974. – P. 917-932.
258. Biordi, J.C. On the inhibition of low pressure quenched flames by  $CF_3Br$ [*Text*] / J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp // Combustion and Flame. – 1975. – V. 24. – No 3. – P. 401-403.

259. Day, M.J. Inhibition of hydrogen-air and hydrogen-nitrous oxide flames by halogen compounds [Text] / M.J. Day [et al.] // 13th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1971. – P. 705-712.

260. Schefer R.W. A comparative study of HCl and HBr combustion inhibition [Text] / R.W. Schefer, N.J. Brown // Combustion and Flame. – 1982. – V. 29. – No 3-6. – P. 113-128.

261. Tanford, C. Theory of burning velocity [Text] / C. Tanford, R.N. Pease // Journal of Chemical Physics.  $-1947. - V. 26. - N_{\odot} 5/6. - P. 861-866.$ 

262. Шебеко, Ю.Н. О взаимосвязи нормальной скорости горения метана в воздухе и неравновесной концентрации атомов водорода во фронте пламени [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А. Я. Корольченко // Кинетика и катализ. – 1986. – № 2. – С. 270-274.

263. Agraval, D.D. Experimental determination of burning velocity of methane-air mixtures in a constant volume vessel [Text] / D.D. Agraval // Combustion and Flame. – 1981. – V. 42. –  $N_{2}$  3. – P. 243-252.

264. Борисов, А.А. Кинетика и механизм взаимодействия водорода с закисью азота [Текст] / А.А. Борисов, В.М. Заманский, Г.И. Скачков // Кинетика и катализ. – 1978. – № 1. – С. 38-46.

265. Азатян, В.В. Зависимость закономерностей газофазного горения от конкуренции реакций продолжения и обрыва цепей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – № 3. – С. 447-455.

266. Mallard, E. De la vitesse avec laquelle propage inflammation dans un mélange d'air et de grison et la theorie des lamps de surete [Text] / E. Mallard // Fnn. des Mines. – 1875. – V.7. – N $_{28}$ . – P. 355-381.

267. Le Shatelier, H. / H. Le Shatelier. – Comp. Rend. – 1880. – V. 91. – P. 825.

268. Зельдович, Я.Б. Теория горения и детонации газов [Текст] / Я.Б. Зельдович. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. – 70 с.

269. Spalding, D.B. A theory of inflammability limits and flame- quenching [Text] / D.B. Spalding // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.  $-1957. - V. 240. - N_{\odot} 1220. - P. 83-100.$ 

270. Williams, F.A. Combustion Theory [Text] / F.A. Williams. – London: Addison Wesley Publishing Company, 1969. – 696 p.

271. Кривулин, В.Н. Изучение пределов воспламенения в больших объемах. Смеси пропана с воздухом [Текст] / В.Н. Кривулин [и др.] //Физика горения и взрыва. – 1978. – № 6. – С. 11-16.

272. Бабкин В.С., Вьюн А.В. Конвективный предел распространения пламени в ограниченном объеме [Текст] / В.С. Бабкин, А.В. Вьюн // Физика горения и взрыва. – 1976. – № 2. – С. 222-229.

273. Азатян, В.В. Кинетические аспекты химического управления распространением пламени в горючих газах [Текст] / В.В. Азатян [и др.] //Кинетика и катализ. – 2011. – № 5. – С. 651-661.

274. Tsatsaronis, C. Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures [Text] / C. Tsatsaronis // Combustion and Flame.  $-1978. - V. 33. -N_{\odot}$ 3. - P. 217-239.

275. Шебеко, Ю.Н. Влияние процессов переноса на распространение метановоздушного пламени [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 5. – С. 79-83.

276. Шебеко, Ю.Н. Численное моделирование распространения водородовоздушного пламени с переменными коэффициентами переноса [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] //Физика горения и взрыва. – 1989. – № 5. – С. 54-58.

277. Van Tiggelen, A. Chain branching and flame propagation [Text] / A. Van Tiggelen, Y. Deckers // 6th Symposium (International) on Combustion. – New York: Reinhold Publishing Corporation, 1957. – P. 61-66.

278. Weinberg, F.J. The significance of reactions of low activation energies to the mechanism of combustion [Text] / F.J. Weinberg // Proceedings of the Royal Society. – 1955. – V. A230. – P. 331-342.

279. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения смесей, индивидуальных соединений И ИХ применяемых В химико-I. фармацевтической промышленности. Нижние пределы воспламенения индивидуальных насыщенных алифатических соединений [Текст] / Н.И. Шустров, А.С. Бобков, А.Я. Корольченко // Химико- фармацевтический журнал. – 1978. – № 2. – C. 125-129.

280. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химикофармацевтической промышленности. П. Нижние пределы воспламенения в воздухе смесей двух горючих соединений одного гомологического ряда [Текст] / Н.И. Шустров, А.С. Бобков // Химико- фармацевтический журнал. – 1978. – № 8. – С. 104-107.

281. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химикофармацевтической промышленности. Ш. Нижние пределы воспламенения водных растворов горючих соединений [Текст] / Н.И. Шустров, А.С. Бобков // Химикофармацевтический журнал. – 1978. – № 8. – С. 123-125.

282. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химикофармацевтической промышленности. IV. Нижние пределы воспламенения системы этанол – дихлорметан – воздух [Текст] / Н.И. Шустров, А.С. Бобков // Химикофармацевтический журнал. – 1978. – № 12. – С. 117-121.

283. Корольченко, А.Я. Особенности химической кинетики горения и нижние концентрационные пределы распространения пламени [Текст] / А.Я. Корольченко [и др.] // Кинетика и катализ. – 1981. – № 4. – С. 877-881.

284. 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 [Text] / G. Dixon- Lewis // Proceedings of the Royal Society of London. – 1996. – V. A452. – P. 1857-1884.

285. Корольченко, А.Я. О возможности уточнения расчета нижних концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / А.Я. Корольченко [и др.] // Журнал физической химии. – 1981. – № 4. – С.1071-1073.

286. Бабкин, В.С. Влияние диаметра трубы на пределы распространения гомогенных газовых пламен [Текст] / В.С. Бабкин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1982. – №2. – С.44-52.

287. Hertberg, M. The theory of flammability limits. Natural convection. NRJ – 8127 [Text] / M. Hertberg. – US Department of the Interior: Bureau of Mines, 1976.

288. Brown, N.J. A simple premixed flame model including an application to  $H_2$ +air flames [Text] / N.J. Brown, R.M. Fristrom, R.F. Sawyer // Combustion and Flame. - 1974. - V. 23. - No 2. - P. 269-275.

289. Day, M.J. Flame structure and flame reaction kinetics [Text] / M.J. Day, G. Dixon-Lewis, K. Thompson // Proceedings of the Royal Society of London. – 1972. – V. A330. – P. 199-218.

290. Fuller, L.E. Fluorocarbon combustion studies. Fundamental burning velocities of perfluorocyclobutane – oxygen mixtures [Text] / L.E. Fuller, E.A. Fletcher // Combustion and Flame. – 1969. – V. 13. –  $N_{23}$ . – P. 434-436.

291. Bregeon, B.G. E.S.R. determination of atomic hydrogen distribution in oxy – fuel flames burning at atmospheric pressure [Text] / B.G. Bregeon, M.A.N. Kadirgan, C. Lamy // 18th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1981. – P. 405–413.

292. Westbrook, C.K. Numerical modeling of flame inhibition by  $CF_3Br$  [Text] / C.K. Westbrook // Combustion Science and Technology. – 1983. – V. 34. – No 1/6. – P. 201-225.

293. Макеев, В.И. Безопасность объектов с использованием жидких криогенных продуктов [Текст] / В.И. Макеев // Пожаровзрывобезопасность. – 1992. – № 3. – С. 34-45.

294. Болодьян, И.А. Пожаровзрывобезопасность объектов хранения сжиженного природного газа. Анализ состояния проблемы [Текст] / И.А. Болодьян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2000. – № 2. – С. 86-96.

295. Болодьян, И.А. Пожаровзрывобезопасность объектов хранения сжиженного природного газа. Процессы испарения и формирования пожаровзрывоопасных облаков при проливе жидкого метана. Методики оценки параметров [Текст] / И.А. Болодьян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2000. – № 4. – С. 108-121.

296. Кестенбойм, Х.С. Эволюция облака легкого газа, образующегося при проливах криогенного горючего [Текст] / Х.С. Кестенбойм, Г.М. Махвиладзе, А.П. Федотов // Препринт № 429 Института проблем механики АН СССР. М.: ИПМ, 1989. – 48 с.

297. Puttock, I. A model for gravity dominated dispersion of dense clouds. Stable stratified flow and dense gas dispersion [Text] / I. Puttock. – Oxford: Clarendon, 1988.

298. England, W.G. Atmospheric dispersions of liquefied natural gas vapor clouds using SIGMET, a three- dimensional time dependent hydrodynamic computer model [Text] / W.G. England [et al.] // Washington State University: Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute, 1978.

299. Van Ulden A.P. On the spreading of a heavy gas released near the ground [Text] / A.P. Van Ulden // In: First International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 1974. – P. 221-226.

300. ГОСТ Р 12.3.047-2012. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 2014-01-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 62 с.

301. Методические указания по расчету противопожарных паровых завес [Текст]. – М.: ВНИИПО. – 1975. – 12 с.

302. BS EN 1473: 2016. Installation and equipment for liquefied natural gas. Design of onshore installations [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2011. – 138 p.

303. NFPA 59 A. Standard for the production, storage, and handling of liquefied natural gas (LNG).

304. ВСН 12-87. Причальные комплексы для перегрузки нефти и нефтепродуктов. Противопожарная защита. Нормы проектирования [Текст]. – Введ. 1987-06-01. М.: Минморфлот СССР, 1987. – 36 с.

305. Карпов, В.Л. Использование водяных завес для борьбы с загазованностью и пожарами сжиженных газов [Текст] / В.Л. Карпов [и др.] // Пожарная безопасность: история, состояние, перспективы. Материалы XIV научно-практической конференции. М.: ВНИИПО, 1997. – С. 171 – 173.

306. Карпов, В.Л. Использование водяных завес для противопожарной защиты одностенных резервуаров СУГ на МТАЗС [Текст] / Карпов В.Л. [и др.] // Крупные пожары: предупреждение и тушение. Материалы XVI научно – технической конференции. Часть 1. М.: ВНИИПО, 2001. – С. 291 – 293.

307. Сенчишак, Т.И. Использование водяных завес для борьбы с парогазовоздушными облаками токсичных веществ [Текст] / Т.И. Сенчишак, В.Л. Карпов, А.А. Пономарев // Пожары и окружающая среда. Материалы XVI международной научно- практической конференции. М: ВНИИПО, 2002. – С. 152 – 153.

308. Сенчишак, Т.И. Устройство и применение водяных завес для борьбы с загазованностью и пожарами горючих газов [Текст] / Т.И. Сенчишак, В.Л. Карпов, А.А. Пономарев // Пожары и окружающая среда. Материалы XVII международной научно- практической конференции. М.: ВНИИПО, 2002. – С. 153 – 154.

309. Устройство и применение подразделениями ГПС водяных завес для борьбы с загазованностью и пожарами сжиженных газов. Рекомендации [Текст]. – М.: ВНИИПО. – 1996. – 29 с.

310. Stephenson, S. Attenuation of radiant heat on LNG/LPG carries with freestanding water curtains [Text] / S. Stephenson, M.J. Coward // GASTECH 86. Proceedings of LNG/LPG Conference. Hamburg, 1987. – P. 157 – 168.

311. Sato, K. Gas screening effect caused by steam curtains [Text] / K. Saito // Journal of Loss Prevention in the Process Industries.  $-1989. - V. 2. - N_{2} 4. - P. 209-214.$ 

312. Исследование процессов горения и загазованности при авариях и пожарах на объектах газоперерабатывающих заводов (исходные данные для разработки систем защиты газоперерабатывающих заводов) Отчет. Рук. Рябов И.В. [Текст]. – М.: ВНИИПО, 1973. – 49 с.

313. Martinsen, W.E. Disperse LNG vapors with water [Text] / W.E. Martinsen, S.P. Muhlenkamp, L.J. Olson // Hydrocarbon Processing. – 1997. – V. 56. –  $N_{2}$  7. – P. 261 – 266.

314. Moodie, K. The use of water spray barriers to disperse spills of heavy gases [Text] / K. Moodie // Plant/ Operations Progress.  $-1985. - V. 4. - N_{2} 4. - P. 234 - 241.$ 

315. Lopez, J.P. Water spray and steam curtain design: a common research program [Text] / J.P. Lopez [et al.] / Journal of Loss Prevention in the Process Industries.- 1990. - V. 3. - No 2. - P. 207 - 211.

316. Pretrel, H. Thermal radiation shielding by water spray curtain [Text] / H. Pretrel, J.M. Buchlin // Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Proceedings of the 9th International Symposium. Barcelona, 1998. – P. 432 – 440.

317. Подгайный, В.П. Исследование пожароопасных свойств сжиженных нефтяных газов [Текст] / В.П. Подгайный, Н.И. Копыльный // Химическая технология. – 1987. – № 2. – С.77-79.

318. Sallet, D. Critical two-phase mass flow rates of liquefied gases [Text] / D. Sallet // Journal of Loss Prevention in the Process Industries.  $-1990. - V. 3. - N \ge 1. - P.$ 38 - 42.

319. Методика определения расчетных величин пожарных риска на производственных объектах [Текст]. – М.: ВНИИПО МЧС России. – 2009.

320. Разработка рекомендаций по противопожарной защите ледогрунтовых хранилищ сжиженных углеводородных газов. Отчет по теме П.81.70. Рук. Петров И. И. [Текст]. – М.: ВНИИПО, 1970. – 101 с.

321. Eyre, J.A. Hazards from combustion of refrigerated gas spillages [Text] / J.A. Eyre // In: Health and Hazardous Chang Oil Scene. Proceedings of Annual Conference of Petroleum Institute. London, 1983. – P. 173 – 183.

322. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. [Электронный ресурс]: [Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 29.07.2017)] // Российская газета. – 1.08.2008. – N 4720. – Режим доступа: [Консультант плюс]. - Загл. с экрана. 323. Технический регламент о безопасности объектов морского транспорта [Текст]: утв. Пост. Прав. Рос. Федерации от 12.10.2012 № 620. – СПб.: ООО «Морсар», 2017 г. – 100 с.

324. Busini, V. Influence of the shape of mitigation barriers on heavy gas dispersion [Text] / V. Busini, R. Rota // Journal of Loss Prevention in the Process Industries.  $-2014. - V. 29. - N_{\rm P} 1. - P. 13-21.$ 

325. Цой, А.С. Водяные завесы: анализ нормативной базы и численное моделирование [Текст] / А.С. Цой, А.Ю. Снегирев // Пожарная безопасность. – 2015. – № 3. – С. 100–108.

326. Шебеко, Ю.Н. Исследование закономерностей поведения верхних ветвей кривых флегматизации при горении смесей «горючий газ – воздух – разбавитель» [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2005. – № 4. – С. 65 – 75.

327. Шебеко, Ю.Н. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на эффективность ингибирования горения водорода [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2006. – № 4. – С. 65 – 72.

328. Азатян, В.В. Роль самоингибирования в процессах горения [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – №4. – С. 634 – 639.

329. Azatyan, V.V. The Role Played by Self – Inhibition in Combustion Processes [Text] / V.V. Azatyan  $[et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. - 2006. - V. 80. - <math>N_{2} 4. - P.541 - 545.$ 

330. Азатян, В.В. Исследование эффекта самоингибирования при распространении пламени в газовых смесях горючий газ – воздух – разбавитель [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 2006. – № 10. – С. 4 – 12.

331. Азатян, В.В. Характеристики горения околопредельных богатых смесей водород – окислительная среда – флегматизатор в замкнутом сосуде при различном содержании кислорода в окислительной среде [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2006. – № 1. – С. 21 – 28.

332. Азатян, В.В. Влияние ингибиторов на нормальную скорость горения богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – ингибитор [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2007. – № 2. – С. 82 – 90.

333. Шебеко, А.Ю. Расчетная оценка горючести газовых смесей сложного состава [Текст] / А.Ю. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2007. – № 2. – С. 91 – 102.

334. Азатян, В.В. О правиле Ле – Шателье для концентрационных пределов распространения пламени и минимальных огнетушащих концентраций [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2007. – № 3. – С. 12 – 21.

335. Azatyan, V.V. An influence of oxygen content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on a hydrogen flame [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries.  $-2007. - V. 20. - N_{\odot} 4 - 6. - P.$ 494 - 500.

336. Azatyan, V.V. Effect of self inhibition at a flame propagation in rich gaseous mixtures of combustible – air – diluent [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2007. – V. 20. –  $N_{2}$  4 – 6. – P. 486 – 493.

337. Азатян, В.В. Предельные концентрации флегматизаторов при их одновременной подаче с горючим и окислителем для гашения диффузионного факела [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2008. – № 1. – С. 54 – 62.

338. Азатян, В.В. Численное моделирование влияния добавок метана и химически инертных газов на нормальную скорость горения водородовоздушных смесей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2008. – № 2. – С. 41–49.

339. Азатян, В.В. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – ингибитор [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 2008. – № 7. – С. 72 – 78.

340. Азатян, В.В. Двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов и промоторов горения газовых смесей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2008. – № 3. – С. 40 – 51.

341. Шебеко, Ю.Н. Влияние ингибиторов на нормальную скорость горения богатых околопредельных водородсодержащих смесей [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Журнал физической химии. – 2009. – №4. – С. 719 – 725.

342. Shebeko, Yu.N. The influence of inhibitors on the normal rate of combustion of rich near-limit hydrogen-containing mixtures [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2009. – V. 83. – Nº 4. – P. 618 – 623.

343. Azatyan, V.V. A numerical modeling of an influence of  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  and steam on a laminar burning velocity of hydrogen in air [Text] / V.V. Azatyan, Yu.N. Shebeko, A.Yu. Shebeko // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2010. – V. 23. – P. 331 – 336.

344. Азатян, В.В. О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 2010. – № 9. – С. 42 – 51.

345. Азатян, В.В. Численное моделирование самовоспламенения водородовоздушных смесей в присутствии флегматизаторов [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2010. – № 3. – С. 78 – 87.

346. Шебеко, А.Ю. Огнетушащие концентрации газовых средств тушения по отношению к факелу водорода при их одновременной подаче в горючее и окислитель [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2010. – № 3. – С. 88 – 95.

347. Шебеко, Ю.Н. Характеристики горения околопредельных смесей метана и закиси азота в замкнутом сосуде [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2011. – № 1. – С. 90 – 99.

348. Шебеко, А.Ю. Влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения смесей водорода и метана с закисью азота и азотнокислородными составами [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, А.В. Зубань // Пожарная безопасность. – 2011. – № 2. – С. 25 – 35.

349. Шебеко, Ю.Н. Экспериментальное исследование влияния трифторметана на характеристики горения смесей метана с закисью азота вблизи концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2011. – № 3. – С. 28 – 35.

350. Шебеко, Ю.Н. Нарушение эмпирического правила постоянства адиабатической температуры горения на пределах распространения пламени [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко, А.В. Зубань // Пожарная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 61 – 69.

351. Shebeko, Yu.N. An extinguishing of a hydrogen jet flame by a supply of a gaseous suppressant into fuel and oxidizer [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // Science and Technology of Energetic Materials.  $-2011. - V.72. - N_{\odot} 3. - P. 1 - 5.$ 

352. Azatyan, V.V. Kinetic aspects of chemical control over flame propagation in combustible gases [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Kinetics and Catalysis. – 2011. – V. 52. – P. 637–646.

353. Шебеко, А.Ю. Влияние фторированных углеводородов на динамику сгорания смесей метана с закисью азота в замкнутом сосуде [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2012. – № 1. – С. 30 – 34.

354. Шебеко, А.Ю. Экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов на горение околопредельных смесей водорода с закисью азота [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2012. - № 3. - С. 54 – 60.

355. Азатян, В.В. Роль реализации цепной лавины в критических условиях распространения пламени в газах [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2012. – № 3. – С. 61 – 65.

356. Азатян, В.В. Особенности зависимости скорости газофазных реакций горения от температуры и состава смеси [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2012. – № 4. – С. 40 – 47.

357. Шебеко, А.Ю. Применение программного комплекса FDS 5 для расчетной оценки параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, Д.М. Гордиенко // Пожарная безопасность. – 2013. – № 1. – С. 34 – 38.

358. Shebeko, A.Yu. An experimental investigation of an inertization effectiveness of fluorinated hydrocarbons in relation to premixed  $H_2 - N_2O$  and  $CH_4 - N_2O$  flames [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2013. – V. 26. – P. 1639 – 1645.

359. Шебеко, А.Ю. Влияние фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях H<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>O [Teкст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Химическая физика. – 2014. – № 1. – С. 37 – 43.

360. Shebeko, A.Yu. Influence on Fluorocarbons Flammability Limits in the Mixtures of  $H_2 - N_2O$  and  $CH_4 - N_2O$  [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry B. - 2014. - V. 8. - No 1. - P. 65 - 70.

361. Шебеко, Ю.Н. О постоянстве нормальной скорости горения газовых смесей вблизи концентрационных пределов распространения пламени в газах [Текст] / Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2014. – № 1. – С. 106 – 110.

362. Шебеко, А.Ю. Роль газовых завес в предотвращении распространения аварийных утечек горючих газов и паров [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2014. – № 3. – С. 86 – 95.

363. Шебеко, А.Ю. Исследование зажигания парогазовых смесей искрами от удара и трения [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2014. – № 3. – С. 67 – 78.

364. Шебеко, А.Ю. Влияние фторированных углеводородов на характеристики горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2015. – № 4. – С. 70 – 75. 365. Азатян, В.В. Роль температурной зависимости скорости реакции горения в химическом управлении процессом [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 28 – 31.

366. Шебеко, А.Ю. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей CH<sub>4</sub> – (O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) – фторированный углеводород [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 32 – 37.

367. Шебеко, А.Ю. Показатели пожарной опасности околостехиометрических смесей водород – окислительная среда - фторированный углеводород при различных содержаниях кислорода в окислительной среде [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 54 – 58.

368. Шебеко, А.Ю. Моделирование влияния водяных завес на распространение облаков горючих газов и паров в атмосфере [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, В.А. Сулименко // Пожарная безопасность. – 2016. – № 3. – С. 77 – 84.

369. Шебеко, А.Ю. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 11. – С. 62 – 67.

370. Shebeko, A.Yu. An investigation of an ignition of flammable gaseous mixtures with mechanical sparks [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Fire Safety Journal. – 2015. – V. 78. – P. 122 – 129.

371. Shebeko, A.Yu. Influence of the Oxygen Content in the Oxidizing Medium on the Combustion of Fuel–Oxidizing Medium–Hydrofluorocarbon Near-Stoichiometric Mixtures [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry B. –  $2016. - V. 10. - N_{2} 6. - P. 991 - 996.$ 

372. Shebeko, A.Yu. Characteristics of a combustion of near stoichiometric gaseous mixtures of flammable gas - oxidizer - fluorinated hydrocarbon at various oxygen concentrations in the oxidizer [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. -2017. - V.46. - P.195 - 199.

373. Shebeko, A.Yu. Experimental Investigation of the Ignition of Combustible Gas Mixtures by Friction Sparks [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2018. – V. 54. – P. 264 – 274.

374. Шебеко, А.Ю. Экспериментальное исследование зажигания горючих газовых смесей фрикционными искрами [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2018. – № 3. – С. 13 – 24.

375. Azatyan, V.V. A study of effect of self- inhibition at propagation in gaseous mixtures combustible – air – diluent [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the 5th International Seminar on Flame Structure. – Novosibirsk, 2005. – P. 100 – 101.

376. Шебеко, Ю.Н. Эффекты самоингибирования при распространении пламени в газовых смесях горючее – воздух – разбавитель [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность многофункциональных и высотных зданий и сооружений. Материалы XIX научно – практической конференции. Часть 1. – М.: ВНИИПО, 2005. – С. 15 – 19.

377. Azatyan, V.V. Flammability limits of  $H_2 - N_2 - O_2$  – inhibitor mixtures with different oxygen concentrations [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Pulsed and Continuous Detonations. M.: TOPYC IIPECC, 2006. – P. 21 – 25.

378. Azatyan, V.V. Effect of Self Inhibition at Flame Propagation in Rich Gaseous Mixtures Combustible – Air – Diluent [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceeding of the 6th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions. Volume II. – P. 405 – 417.

379. Azatyan, V.V. An Influence of Oxygen Content in an Oxidizing Atmosphere on Inhibitive Action of Fluorinated Agents on a Hydrogen Flame [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceeding of the 6th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions. Volume II. – P. 418 – 428.

380. Azatyan, V.V. The limiting concentrations of gaseous suppressants in relation to a jet flame at their simultaneous supply into a fuel and air [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceeding of the 7th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions. Volume. Volume III. – P. 231 – 241. 381. Азатян, В.В. Особенности применения правила Ле- Шателье для концентрационных пределов горения газовых смесей [Текст] / В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко // Исторические и современные аспекты решения проблем горения, тушения и обеспечения безопасности людей при пожарах. Материалы XX научно – практической конференции. Часть 1. – М.: ВНИИПО, 2007. – С. 75 – 78.

382. Azatyan, V.V. The investigation of the influence of oxygen content in the atmosphere on combustion characteristics of mixtures hydrogen – oxidizer – diluent [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the Seventh Asia- Oceania Symposium on Fire Science and Technology. – Hong Kong, 2007. – P. 734.

383. Azatyan, V.V. The investigation of the influence of a diluent content on a length of a jet flame in still air [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the Seventh Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology. – Hong Kong, 2007. – P. 743.

384. Азатян, В.В. Особенности влияния озонобезопасных фторуглеводородов на характеристики горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Тезисы докладов XXI Международной научно- практической конференции. – Ч. 1. – М.: ВНИИПО, 2009. – С. 14 – 15.

385. Azatyan, V.V. Dual nature of fluorinated hydrocarbons as inertization agents [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere. – M.: Torus Press, 2009. – P. 221 – 225.

386. Azatyan, V.V. The characteristics of combustion of rich near-limit gaseous mixtures of hydrogen – oxidizer – diluent in a closed vessel at various oxygen contents in the oxidizer [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the 5th International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – Edinburgh: University of Edinburgh, 2008. – P. 273 – 281.

387. Шебеко, А.Ю. Огнетушащие концентрации газовых средств тушения по отношению к факелу водорода в воздухе при их одновременной подаче в горючее и окислитель [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Материалы XXII Международной научно- практической конференции. – Ч. 1. – М.: ВНИИПО, 2010. – С. 72 – 73.

388. Shebeko, Yu.N. An Extinguishing of a Hydrogen Jet Flame by a Supply of a Gaseous Suppressant Into Fuel and Oxidizer [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // Proceeding of the 8th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions. Volume. – Yokohama, 2010. – P. 11.

389. Shebeko, A.Yu. An influence of trifluoromethane on near-limit methane nitrous- oxide premixed flames [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Proceedings of the 5th International Seminar on Flame Structure. – Novosibirsk, 2011. – P. 63.

390. Shebeko, Yu.N. On inhibition and promotion of methane combustion by fluorinated hydrocarbons in oxidizers with different oxygen content [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // Proceedings of the 6th International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – University of Leeds, 2010. – P. 621.

391. Шебеко, А.Ю. Экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов на характеристики горения смесей метана и водорода с закисью азота вблизи концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Материалы XXIV Международной научно- практической конференции по проблемам пожарной безопасности, посвященная 75-летию создания института. – Ч. 1. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2012. – С. 6.

392. Azatyan, V.V. Flammability limits in mixtures of flammable gas  $(CH_4, H_2) - N_2O - fluorinated$  hydrocarbons [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the Seventh International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – Providence, 2013. – P. 312 – 320.

393. Shebeko, A.Yu. An experimental investigation of  $H_2 - N_2O$  and  $CH_4 - N_2O$ premixed flames inhibited with fluorinated hydrocarbons [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade. – M.: Torus Press, 2015. – P. 26 – 29. 394. Shebeko, A.Yu. Characteristics of combustion of near-stoichiometric gaseous mixtures of flammable gas-oxidizer-fluorinated hydrocarbon at various oxygen concentrations in the oxidizer [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Nonequilibrium processes in physics and chemistry Edited by A. M. Starik and S. M. Frolov. – Moscow, 2016. – P. 61 – 68.

395. Shebeko A.Yu. An experimental study of an ignition of flammable gaseous mixtures with mechanical sparks [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Proceedings of the 9th International Seminar on Flame Structure. – Novosibirsk, 2017. – P. 80.

396. Азатян, В.В. Характеристики горения околостехиометрических смесей горючее-окислительная среда – фторированный углеводород при различном содержании кислорода в окислительной среде [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Горение и проблемы тушения пожаров. Материалы XXIX международной научно-практической конференции. М.: ВНИИПО, 2017. – С. 17- 20.

397. Азатян, В.В. О роли тепловых и кинетических факторов в формировании концентрационных пределов распространения пламени в газовых смесях [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Горение и взрыв. – 2018. – № 2. – С. 11 – 17.

398. Шебеко, А.Ю. Особенности пожарной опасности горючих газовых смесей сложного состава [Текст] / А.Ю. Шебеко – М.: Изд-во Триумф, 2018. – 146 с.

399. Шебеко, А.Ю. Тушение диффузионного пламени метана в воздухе при одновременной подаче газовых огнетушащих агентов в горючее и окислитель [Электронный ресурс] / А.Ю. Шебеко // Вопросы безопасности. – 2019. – № 1. – С. 1-8. URL: http://e-notabene.ru/nb/article\_28552.html (дата обращения 1.04.2019).

400. Шебеко, А.Ю. Влияние фторированных углеводородов на показатели пожарной опасности стехиометрических смесей горючий газ – окислитель [Текст] / А.Ю. Шебеко // Международный технико- экономический журнал. – 2018. – № 5. – С. 95-101.

401. Шебеко, А.Ю. О возможности снижения взрывоопасности газовых смесей путем применения фторированных флегматизаторов [Текст] / А.Ю. Шебеко // Безопасность труда в промышленности. – 2019. – № 2. – С. 20 – 24.

402. Шебеко, А.Ю. О влиянии органических соединений на концентрационные пределы распространения пламени галогенированных углеводородов [Текст] / А.Ю. Шебеко // ХХІ век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2019. – Т. 8. – № 1 (45). – С. 134 – 136.

403. Шебеко, А.Ю. Оценка требуемых пределов огнестойкости строительных конструкций этажерок и эстакад предприятий нефтегазовой отрасли [Текст] / А.Ю. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2019. – № 1. – С. 103-107.

404. Шебеко, А.Ю. Методы оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов [Текст] / А.Ю. Шебеко // Международный техникоэкономический журнал. – 2018. –- № 6. – С. 90-95.

405. Шебеко, А.Ю. Численное моделирование распространения паров сжиженного природного газа при проливе на твердую поверхность [Текст] / А.Ю. Шебеко // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2019. – № 1. – С. 36-41.

406. Шебеко, А.Ю. Параметры горения в замкнутом сосуде околостехиометрических смесей горючее - окислительная среда - фторированный углеводород при различном содержании кислорода в окислительной среде [Электронный ресурс] / А.Ю. Шебеко // Аллея науки. – № 11 (27). – Т. 5. – 2018. – С. 118-122. URL: https://alley-science.ru/domains\_data/files/Journal\_Dec18/5%20TOM%20DEKABR%20isp.pdf (дата обращения 1.04.2019).

407. Шебеко, А.Ю. Экспериментальные исследования по определению огнетушащих концентраций газовых средств тушения по отношению к диффузионным пламенам метана при одновременной подаче огнетушащих газов в горючее и окислитель [Электронный ресурс] / А.Ю. Шебеко // Аллея науки. – № 11 (27). – Т. 8. – 2018. – С. 430-436. URL: https://alleyscience.ru/domains\_data/files/Journal\_Dec18/8%20tom%20dekabr%20isp.pdf (дата обращения 1.04.2019).

408. Шебеко, А.Ю. Распространение паров сжиженного природного газа при его проливе на твердую поверхность [Электронный ресурс] / А.Ю. Шебеко // Аллея науки. – № 11 (27). – Т. 6. – 2018. – С. 285-294. URL: https://alley-science.ru/domains\_data/files/Journal\_Dec18/6%20tom%20Dekabr%20isp.pdf (дата обращения 1.04.2019).

409. Шебеко, А.Ю. Роль цепного механизма горения в формировании концентрационных пределов распространения пламени в газовых смесях [Электронный ресурс] / А.Ю. Шебеко // Аллея науки. – № 11 (27). – Т. 6. – 2018. – С. 432-440. URL: https://alley-science.ru/domains\_data/files/Journal\_Dec18/6%20tom%20Dekabr%20isp.pdf (дата обращения 1.04.2019).

410. Coffee, R.D. Flammability characteristics of methylene chloride (dichloromethane) [Text] / R.D. Coffee, P.C. Vogel, J.J. Wheeler // Chemical Engineering Data. -1972. - V. 17, No 1. - P. 89-95.

411. Расчет концентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесей сложного состава: метод. пособие [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.]. М.: ВНИИПО, 2012. – 52.

412. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – Введ. 2019-05-01. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 196 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты внедрения результатов работы

Общество с ограниченной ответственностью

## НПО «Стройзащита»

ИНН 7720697420 КПП 772001001

111396 г Москва, ул. Фрязевская д. 10, тел. (495) 303-29-06 www.krauzpro.ru

«УТВЕРЖДАЮ» Генеральный лиректор

ООО «НИО «Стройзащита» Г.Н. Дудеров atom I 2018 r. 05

AKT

внедрения результатов диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли».

Пастоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли» использованы при разработке проектных решений по обеспечению пожарной безопасности технологического процесса производства огнезащитных составов "КРАУЗ-Р" и "Арктик-Р" на основе органического растворителя.

Заместитель генерального директора ООО «НПО «Стройзащита» кандидат химических наук, с.н.с.

Н.Г. Дудеров

Утверждаю: Главный инженер АО «ЦКБ «Коралл» А.Г. Махмутов 04 апреля 2018 г. AKT

внедрения результатов докторской диссертации А.Ю.Шебеко "Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли"

Настоящий акт составлен в том, что разработанное в ходе выполнения диссертационного исследования А.Ю.Шебеко пособие "Расчет концентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесей сложного состава" использовано в ЦКБ "Коралл" для обоснования параметров системы аварийной флегматизации при проектировании нефтедобывающей платформы в Каспийском море на месторождении "Ракушечное".

Начальник отдела управления качеством, стандартизации, промышленной и эколотической безопасности

И.В. Каплин

Руководитель группы промышленной и экологической безопасности

О.К. Гарбаренко

## «УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель начальника Академии государственной противопожарной службы МЧС России по научной работе доктор похнических наук, профессор МВ. Алешков «По 15 с. 2018 г.

внедрения результатов диссертационной работы Шебеко А.Ю. «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли».

Настоящий акт составлен в том, что результаты докторской диссертации Шебеко Алексея Юрьевича «Пожарная белопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли», выполненной во ВНИИПО МЧС России, нашли применение в учебном процессе на кафедре процессов горения учебно-паучного комплекса процессов горения и экологической безопасности Академии ГПС МЧС России при чтении лекций, проведении практических и лабораторных занятий по дисциплиие «Теория горения и взрыва» в разделе «Пожаровзрывоопасные парогазовоздушные смеси».

Начальния

учебно- научного комплекса, кандидат технических наук, доцелт

П.В. Комраков

Профессор кафедры процессов горения дохтор технических наук, профессор

И.Р. Бегишев

«УТВЕРЖДАЮ»

Начальник ФНБУ ВНИИНО МЧС России кандидат ходнических наук Д.М. Гордиенко 2018 г.

АКТ

. внедрения результатов диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых гехнологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли».

Настоящий акт составлен в том, что результаты докторской A.IO. Шебеко диссертации «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли» использованы при разработке национального стандарта ГОСТ Р 58068-2018 «Конструкционные материалы. Методы испытаний на искробезопасность», проекта новой редакции межгосударственного стандарта ГОСТ 12.1.044 «Пожаровзрывобезопасность веществ И материалов. Номенклатура показателей и методы их определения», мстодического пособия «Расчетконцентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесси сложного состава».

Заместитель начальника ФГБУ ВНИИПО МЧС России

А.Ю. Лагозин

«УТВЕРЖДАЮ» У Генеральный директор АО «ОЗ-ИНЖИНИРИНГ» А.А. Богайсков 2018 г. 11.81

AKT

внедрения результатов диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Ложарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли».

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли» использованы при разработке проектных решений по обеспечению пожарной безопасности технологического процесса производства огнезащитных составов на основе органического растворителя.

Заместитель генерального директора АО «ОЗ-ИНЖИНИРИНГ»

hart

Р.И. Андриянкина

«УТВЕРЖДАЮ» Директор филиала ООО «Завод Лоджикруф» ПИР г. Рязань В.С. Хохолко 2018 г. AKT

впедрения результатов диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов пефтегазовой отрасли».

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли» использованы при разработке просктных решений по обеспечению пожарной безопасности технологического процесса производства жесткого пенополиизоцианурата на заводе Лоджикруф ПИР в г. Рязань.

Главный инженер филиала ООО «Завод Лоджикруф» ПИР г. Рязаць В.В. Пережогин

Руководитель направления пожарная безоцасность технической дирекции Корпорации ТехноНИКОЛЬ

В.И. Скачков



000 "Эксперты пожарной безопасности" Россия, 125475 г. Москва, ул Петрозаводская, д.28, к.4 Тел. +7 (495) 797-89-11, infucatine-екр. н.

## AKT

внедрения результатов диссертационной работы А.Ю. Шебско «Пожарная безопасность газовых технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли».

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертации А.Ю. Шебеко «Пожарная безопасность газовых технологических сред произволственных процессов нефтегазовой ограсли» внедрены в практику деятельности компании при разработке технической документации (проекты, специальные технические условия и т.д.) для предприятий нефтегазовой отрасли в части требований и мероприятий по обеспечению пожарной безопасности.

