

*На правах рукописи*



**Голов Николаевич Витальевич**

**ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ  
И ПАРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ**

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена во Всероссийском ордена «Знак Почета» научно-исследовательском институте противопожарной обороны МЧС России в отделе пожарной безопасности промышленных объектов, технологий и моделирования техногенных аварий научно-исследовательского центра нормативно-технических проблем пожарной безопасности

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Шебеко Юрий Николаевич

Официальные оппоненты: Корольченко Игорь Александрович,  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБУ НИИПХ Росрезерва, начальник  
отдела нефтепродуктов

Кириллов Игорь Александрович  
кандидат физико-математических наук,  
ФНЦ «Курчатовский институт»,  
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ООО «Газпром газобезопасность»

Защита диссертации состоится «14» февраля 2018 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 205.002.02 в Академии Государственной противопожарной службы МЧС России по адресу: 129366, Москва, ул. Бориса Галушкина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Академии ГПС МЧС России и на сайте:  
<http://academygps.ru/upload/iblock/286/286c17e3c7fd4cf01505cd2b54cc99bb.pdf>

Автореферат диссертации разослан «22» декабря 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сивенков Андрей Борисович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Нефтегазовая отрасль играет, по сути, первостепенную роль в экономике России, давая самую большую долю в валовом внутреннем продукте страны. Однако, в тоже время, она является наиболее пожаровзрывоопасной, что обусловлено как свойствами продуктов, с которыми она имеет дело (нефть, газ и продукты их переработки), так и с параметрами технологических процессов, в которых обращаются эти продукты (повышенное давление и температура). На предприятиях нефтегазовой отрасли имеет место высокая концентрация горючих газов, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, что создает потенциальную угрозу крупных (зачастую катастрофических) аварий с пожарами и взрывами. Мировая практика эксплуатации предприятий нефтегазовой отрасли подтверждает этот вывод. Поэтому обеспечение пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли является весьма актуальной проблемой, которая подразделяется на ряд задач.

Предприятия нефтегазовой отрасли характеризуются высокой вероятностью аварий с образованием горючих газопаровоздушных смесей, способных воспламеняться при воздействии на них источников зажигания. В качестве эффективных средств предотвращения разрушительных последствий промышленных взрывов, за которыми обычно следует не менее разрушительные пожары, следует рассматривать как предотвращение образования горючих газовых смесей, так и снижение вероятности воздействия на них источников зажигания. Важным комплексом мероприятий является также взрывозащита, в результате которой в горючую смесь вводят негорючий флегматизатор, который может как сделать смесь негорючей, так и существенно снизить параметры возможного аварийного взрыва (максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения). Флегматизация может быть использована в случаях, когда применение легкобрасываемых конструкций, как традиционного средства взрывозащиты, либо затруднено, либо вообще невозможно, как, например, в случае морских нефтегазодобывающих платформ, внутри которых могут быть взрывопожароопасные помещения, устройство в которых легкобрасываемых конструкций невозможно в силу компактной компоновки платформ.

Ранее в качестве эффективных средств взрывопредупреждения и/или взрывоподавления использовали бромхладоны. Однако после принятия известной Монреальской конвенции о защите озонового слоя Земли их применение стало сильно ограниченным. В качестве заменителей бромхладонов во всем мире стали широко использовать фторированные углеводороды. Особенности их применения для флегматизации газопаровоздушных смесей в литературе описаны достаточно широко. Однако если содержание кислорода в окислительной среде отличается от соответствующей величины в воздухе, что характерно для нефтегазоперерабатывающих производств, то здесь имеющиеся в литературе данные весьма немногочисленны и охватывают, в основном, парогазовые смеси околопредельного состава.

Параметры горения оклостехиометрических смесей ограничиваются только случаем воздуха как окислительной среды.

Среди источников зажигания, характерных для предприятий нефтегазовой отрасли, следует отметить в качестве одного из основных, искры удара и трения (фрикционные искры). В области изучения зажигания парогазовых смесей фрикционными искрами имеется достаточно большое количество работ как отечественных, так и зарубежных ученых. Однако до сих пор не создано ни отечественного, ни зарубежного стандарта по определению зажигающей способности фрикционных искр. Это говорит о недостаточной исследованности вопроса зажигания парогазовых смесей фрикционными искрами.

С учетом выше изложенного, тема диссертации, посвященной решению этих вопросов, является актуальной.

**Степень разработанности темы исследования.** Нельзя сказать, что указанным выше вопросам отечественные и зарубежные исследователи уделяли мало внимания (подробнее см. главу 1 настоящей работы). Здесь уместно упомянуть работы таких отечественных и зарубежных ученых, как В.В. Азатьян, А.Н. Баратова, А.Я. Корольченко, И.А. Болодьяна, И.Р. Бегишева, С.М. Фролова, О.П. Коробейничева, А.И. Карпова, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко, А.А. Комарова, В.С. Кравченко, И.И. Стрижевского, С.С. Гескина, *Y. Warhatz, A. Hamins, V. Babushok, H. Ohtani, A. Takahashi, C. Proust, T. Komou, F. Powell, A. Rogers* и др. Однако, в силу сказанного выше, ряд вопросов, связанных с флегматизацией оклостехиометрических парогазовых смесей при наличии в окислительной среде повышенной или пониженной концентрации кислорода, а также особенностями зажигания парогазовых смесей фрикционными искрами, остается по-прежнему малоисследованным.

**Целью работы** является повышение пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли путем совершенствования методики оценки искробезопасности конструкционных материалов технологического оборудования и обоснования условий применения способа флегматизации горючих парогазовых смесей фторированными углеводородами в различных окислительных средах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– изучить влияние фторированных углеводородов на характеристики горения оклостехиометрических смесей метана и водорода в окислительных средах, представляющих собой воздух, а также смеси азота и кислорода, содержащие 15 и 25 %(об.)  $O_2$ ;

– экспериментально определить максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения для смесей вида горючий газ – окислительная среда – фторированный углеводород;

– разработать методику оценки искробезопасности конструкционных материалов и провести ее апробацию на примере различных пар конструкционных материалов и горючих газов и паров;

– изучить влияние вида горючего газа и конструкционного материала на зажигающую способность фрикционных искр.

Для изучения процесса флегматизации выбраны такие горючие вещества, как метан (типичный продукт для нефтегазовой отрасли) и водород (газ, который, с одной стороны, широко используется в нефтегазоперерабатывающей и нефтегазохимической 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.

**Объектами исследования** являлись искробезопасные конструкционные материалы технологического оборудования и способ флегматизации горючих газовых смесей фторированными углеводородами при различных содержаниях кислорода в окислительной среде.

**Предметом исследования** являлись изучение влияния вида горючего газа и конструкционного материала на зажигающую способность фрикционных искр и характеристики горения оклостехиометрических смесей метана и водорода в различных окислительных средах при флегматизации фторированными углеводородами.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Выявлена роль концентрации кислорода в окислительной среде и вида фторированного флегматизатора на характеристики пожаровзрывоопасности оклостехиометрических смесей горючих газов (максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения).

2. Впервые показано, что добавки фторированных углеводородов могут одновременно приводить к росту максимального давления взрыва и падению максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения.

3. Предложена новая методика оценки искробезопасности конструкционных материалов, сочетающая в себе воздействие на горючую газовую смесь как ударов, так и трения движущихся образцов указанных материалов.

4. Впервые на примере ацетиленовоздушных смесей показано, что наиболее легковоспламеняемый фрикционными искрами состав горючей смеси может быть не бедным, как это было принято считать, а богатым.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в:

– выявлении двоякой роли фторированных углеводородов как промоторов и ингибиторов горения оклостехиометрических газовых смесей;

– создании новой установки для оценки искробезопасности конструкционных материалов, реализующей воздействие образцов указанных материалов на горючие парогазовые смеси, как с помощью ударов, так и с помощью трения;

– обнаружении возможности реализации наиболее вероятного зажигания горючих газовых смесей искрами не для бедных, а для богатых составов;

– выявлении роли содержания кислорода в окислительной среде и вида фторированного флегматизатора на характеристики горения оклостехиометрических газовых смесей.

Применение результатов работы позволит повысить пожаровзрывобезопасность предприятий нефтегазовой отрасли путем снижения вероятности воспламенения горючих газовых смесей, образующихся в результате возможных аварий, за счет использования искробезопасных конструкционных материалов, а также уменьшения последствий аварийных взрывов при флегматизации указанных смесей фторированными углеводородами.

**Методология и методы исследования.** В работе использованы современные методы экспериментального исследования процессов воспламенения и горения горючих газовых смесей, позволяющие получать достоверные результаты. Информационной основой исследования являлись научные публикации в отечественных и зарубежных изданиях, а также отечественные и зарубежные стандарты и нормы.

**Положения, выносимые на защиту:**

– экспериментальные данные, характеризующие влияние концентрации кислорода в окислительной среде и вида фторированного флегматизатора на параметры горения оклостехиометрических смесей в замкнутом сосуде (максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения);

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

– новая методика оценки искробезопасности конструкционных материалов, сочетающая в себе воздействие на горючую газовую смесь как ударов, так и трения движущихся образцов указанных материалов;

– эффект реализации наиболее вероятного зажигания горючих газовых смесей искрами не для бедных, а для богатых ацетиленовоздушных смесей.

**Степень достоверности полученных результатов и выводов,** сформулированных в диссертации, подтверждается их внутренней непротиворечивостью, согласованностью с законами физики и химии, данными других авторов, положительными результатами их внедрения.

**Материалы диссертации реализованы при разработке:**

– проекта государственного стандарта ГОСТ Р «Конструкционные материалы. Метод испытаний на искробезопасность», получившего одобрение технического комитета по стандартизации ТК 274 – «Пожарная безопасность». М.: ВНИИПО МЧС России, 2017 г.;

– проектной документации на объекты газовой отрасли для обеспечения пожарной безопасности технологических сред газоперерабатывающих предприятий. М.: ООО «Газпром проектирование», 2017;

– лекций и учебного пособия по дисциплине «Теория горения и взрыва» в Академии ГПС МЧС России. М.: Академия ГПС МЧС России, 2017 г.

**Основные результаты работы доложены на:**

– 1-ом Азиатско-Тихоокеанском симпозиуме по пожарной безопасности материалов (г. Сужоу, КНР, *AOFSM*, 2015);

– 5-ой Международной научно-практической конференции «Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации» (г. Москва, Академия ГПС МЧС России, 2016);

– Международном симпозиуме по неравновесным процессам в физике и химии (г. Сочи, *NEPCAP*, 2016);

– 9-ом Международном семинаре по структуре пламени (г. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 2017);

– XXX-ой Международной научно-практической конференции «Горение и проблемы тушения пожаров» (г. Балашиха, ВНИИПО МЧС России, 2017).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 научных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Содержание работы изложено на 156 страницах текста, включает в себя 8 таблиц, 40 рисунков, список литературы из 160 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены объект, предмет, цель и задачи исследования, охарактеризованы научная новизна и положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, представлены сведения о внедрении и апробации результатов работы.

**В первой главе** «Современное состояние исследований в области воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах» представлен обзор научной литературы, характеризующий современное состояние исследований в области влияния флегматизаторов различной химической природы на параметры воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах, а также обоснован выбор направлений исследования.

Показано, что фторированные флегматизаторы, пришедшие на смену бромхладонам, ограниченным к применению известной Монреальской конвенцией по предотвращению разрушения озонового слоя Земли, могут проявлять не только ингибирующие, но и промотирующие свойства по отношению к кинетическим пламенам. Это может проявляться в расширении концентрационной области распространения пламени и повышении максимального давления взрыва.

Однако подавляющее большинство описанных в литературе исследований проведено для случая горения в воздухе. Данные же по флегматизации в окислительных средах с повышенным или пониженным содержанием кислорода достаточно немногочисленны. Здесь следует в первую очередь отметить исследования, выполненные в ФГБУ ВНИИПО МЧС России, и посвященные горению околопредельных смесей в окислительных средах, представляющих собой смеси азота и кислорода с содержанием  $O_2$  15 и 25 %(об.), а также закись азота. Данные же флегматизации фторированными углеводородами околостехиометрических горючих газовых смесей в случае иных, чем воздух, окислительных сред в литературе отсутствуют.

Охарактеризована роль искр удара и трения фрикционных искр в воспламенении горючих парогазовых смесей, которое может иметь место при авариях технологического оборудования на предприятиях нефтегазовой отрасли. Отмечено, что в случае промышленных взрывов в значительном числе случаев (до 40 %) источниками воспламенения аварийных парогазовых смесей явились фрикционные искры. Показано, что наиболее легкозажигаемыми фрикционными искрами являются бедные парогазовые смеси. Проанализированы различные способы оценки безопасности конструкционных материалов с точки зрения образования искр удара и трения. Отмечено, что, несмотря на достаточно большое количество выполненных исследований искробезопасности конструкционных материалов до сих пор отсутствуют как отечественные, так и международные стандарты в указанной области.

**Во второй главе** «Описание экспериментальной установки и методики проведения исследований по определению характеристик горения газов в различных окислительных средах» дано описание экспериментальных установок и методик проведения исследований по определению характеристик горения газов в различных окислительных средах. Дан краткий анализ существующих методов определения характеристик горения парогазовых смесей. Отмечено, в странах Европы для определения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания взрыва предназначен стандарт *BS EN 15967:2011 «Determination of maximum explosion pressure and the maximum rate of pressure rise of gases and vapors»*. Согласно этому стандарту реакционный сосуд, в котором происходит сгорание парогазовых смесей, должен иметь цилиндрическую или сферическую форму, причем для цилиндрического сосуда отношение его длины к диаметру должно составлять 1. Объем сосуда должен быть не менее  $0,005 \text{ м}^3$ . Источник зажигания должен располагаться в центре реакционного сосуда. Рекомендуемыми источниками зажигания являются электрическая искра или пережигаемая проволочка. Регистрация давления при сгорании исходной смеси должна осуществляться датчиком с верхним пределом измерения 2,0 МПа и частотой дискретизации 20 кГц. Испытываемая смесь готовится по парциальным давлениям непосредственно в отвакуумированном реакционном сосуде. Максимальное давление взрыва и максимальная скорость нарастания давления взрыва определяются путем обработки измеренных кривых «давление – время».



Отметим, что аналогичный метод регламентирован и в отечественном стандарте ГОСТ 12.1.044-89\* «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Что касается экспериментального определения нормальной скорости горения газов, то в литературе описано много методов измерения этого параметра (методы трубы, горелки, бомбы постоянного объема и т. д.). В тоже время отсутствуют международные стандарты экспериментального определения нормальной скорости горения. В России метод экспериментального определения нормальной скорости горения стандартизирован (см. ГОСТ 12.1.044-89\*). На основании проведенного анализа для экспериментального определения максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения выбраны методы, регламентированные ГОСТ 12.1.044-89\*. Эксперименты по определению указанных характеристик проводили на установке «Вариант», схема которой показана на рисунке 1.

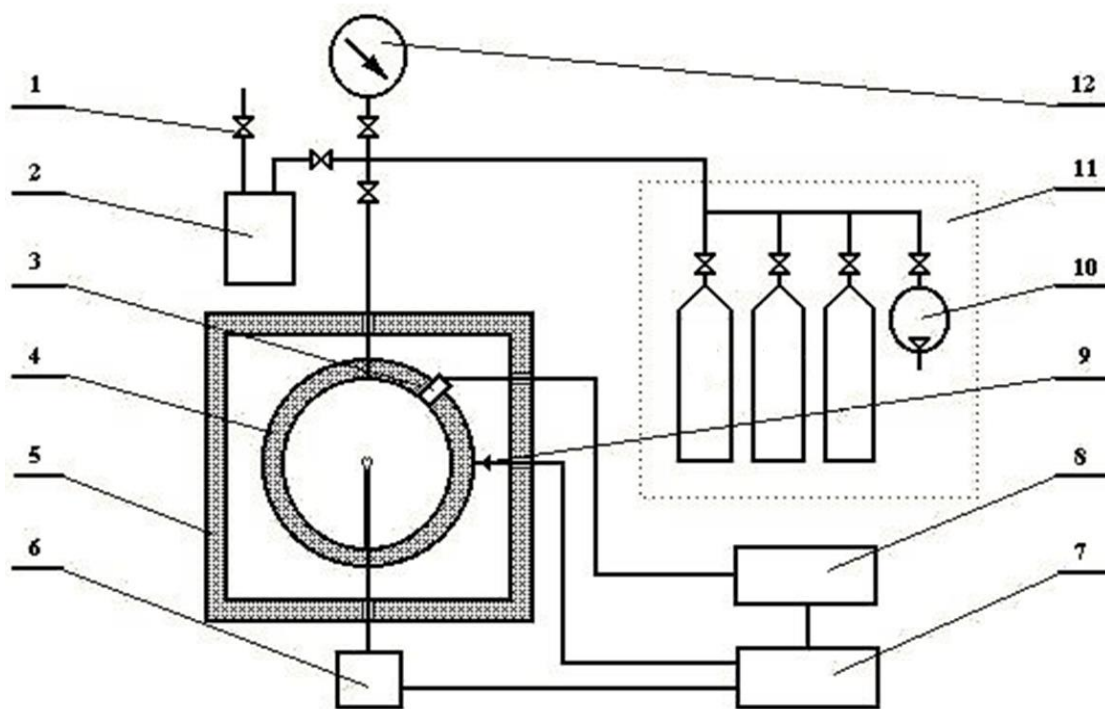


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки «Вариант»:

1 – газовый кран; 2 – парогенератор; 3 – датчик давления; 4 – реакционный сосуд; 5 – термостат; 6 – система зажигания; 7 – пульт управления; 8 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 9 – термопара; 10 – вакуумный насос; 11 – система приготовления парогазовой смеси; 12 – вакуумметр

Реакционный сосуд имел сферическую форму и объем 4,2 дм<sup>3</sup> (внутренний диаметр 0,2 м). Исследуемые смеси готовили непосредственно в предварительно отвакуумированном реакционном сосуде по парциальным давлениям. Для формирования сферического пламени источник зажигания (пережигаемая нихромовая проволока) установлен в центре сосуда.

Развивающееся при горении смеси давление регистрировали с помощью быстродействующего датчика давления с постоянной времени не более  $10^{-3}$  с. Сигнал с датчика подавался на аналого-цифровой преобразователь и далее на компьютер.

В качестве горючих газов использовали метан и водород, в качестве флегматизаторов – трифторметан ( $\text{CF}_3\text{H}$ ), пентафторэтан ( $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ ) и перфторбутан ( $\text{C}_4\text{F}_{10}$ ). Окислительная среда представляла собой смесь азота и кислорода с содержанием  $\text{O}_2$  15; 20,6 (воздух) и 25 % (об.).

Максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания взрыва и нормальную скорость горения определяли путем обработки замеренных зависимостей «давление – время» в соответствии с методиками, представленными в ГОСТ 12.1.044-89\*.

Отдельный раздел второй главы посвящен детальной оценке погрешностей измеряемых величин.

**Третья глава** «Разработка методики оценки искробезопасности конструкционных материалов» посвящена разработке и апробации методики оценки искробезопасности конструкционных материалов.

Проанализированы нормативные документы, регламентирующие требования пожарной безопасности к искробезопасности конструктивных материалов и методам ее оценки. Отмечено, что требования к искробезопасности конструкционных материалов содержатся как в «Правилах противопожарного режима в Российской Федерации», так и в отраслевых правилах пожарной безопасности. Выявлено, что стандартизированная методика испытаний на искробезопасность имеется лишь для материалов электрооборудования и не может напрямую быть использована для конструкционных материалов. В литературе описана методика оценки искробезопасности конструкционных материалов, разработанная в ФГБУ ВНИИПО МЧС России и носящая рекомендательный характер. Эта методика, прошедшая апробацию в течение ряда лет, взята за основу для создания метода оценки искробезопасности конструкционных материалов в целях разработки проекта соответствующего государственного стандарта. На рисунке 2 приведена принципиальная схема экспериментальной установки, реализующей рассматриваемую методику.

Опыты проводят следующим образом. Исследуемый образец и вращающийся диск (далее по тексту – испытываемая пара) закрепляют в реакционном сосуде с необходимой силой притяжения. Закрывают крышку реакционного сосуда и осуществляют герметизацию ввода вала электродвигателя в реакционный сосуд. Вакуумируют реакционный сосуд и по парциальным давлениям составляют исследуемую горючую смесь. Ослабляют уплотнение вала электродвигателя, включают его и фиксируют время ( $t_3$ ) до момента зажигания смеси, которое регистрируют визуально и по показаниям манометра. Если зажигание смеси не происходит в течение 1 мин., регистрируют отсутствие зажигания и воспламеняют смесь с помощью контрольного источника зажигания (электрическая искра).

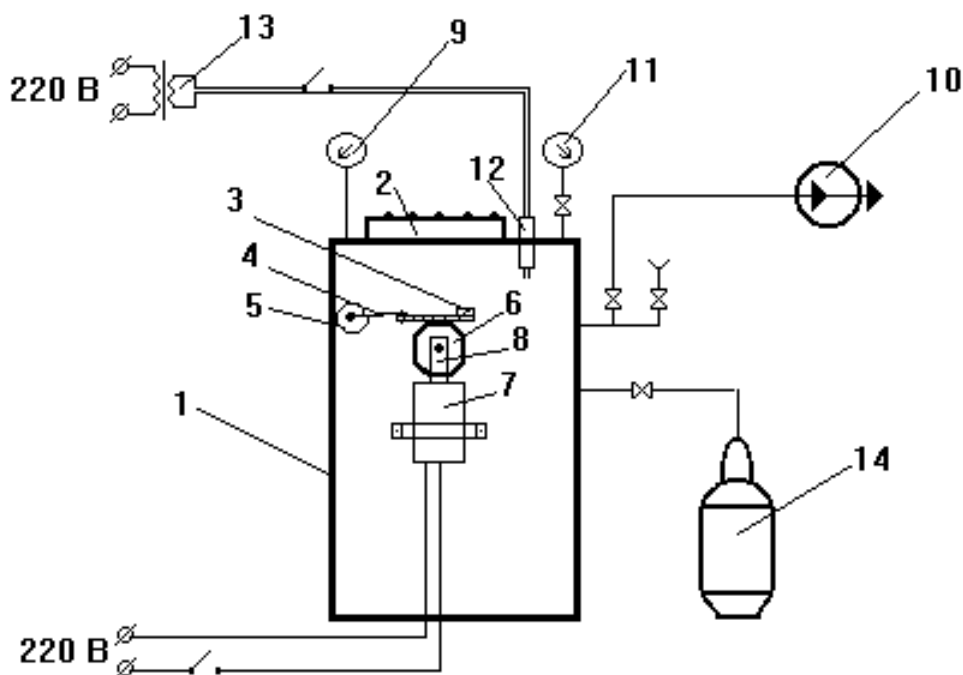


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки по исследованию искробезопасности конструкционных материалов:

- 1 – реакционный сосуд; 2 – прозрачная крышка; 3 – исследуемый образец; 4 – держатель; 5 – прижимной механизм; 6 – диск; 7 – электродвигатель; 8 – передаточный механизм; 9 – манометр; 10 – вакуумный насос; 11 – вакуумметр; 12 – свеча зажигания; 13 – понижающий трансформатор; 14 – баллон с горючим газом

Повторяют процедуру испытаний для каждого состава горючей смеси не менее 2–5 раз, определяя среднее время задержки зажигания ( $t_{\text{спз}}$ ). Определяют число соударений в единицу времени  $N$  по формуле:

$$N = 2nk, \quad (1)$$

где  $n$  – число оборотов диска в единицу времени,  $\text{с}^{-1}$ ;  $k$  – число сегментов на диске, обуславливающих ударное соприкосновение образцов ( $k = 4$ ).

Вычисляют вероятность зажигания  $P$  для испытываемой пары конструкционных материалов (исследуемого образца и вращающегося диска) по формуле:

$$P = 1/(t_{\text{спз}}N). \quad (2)$$

Рекомендуемая частота вращения диска составляет около 7000 об/мин.

Следует отметить, что отличительной чертой предложенной установки является форма диска, с четырех сторон которого были удалены сегменты, в результате чего было достигнуто механическое воздействие в виде быстро чередующихся ударов, сопровождающихся трением образцов.

На рисунках 3, 4 представлены типичные зависимости вероятности зажигания от концентрации горючего газа в воздухе для водорода и метана.

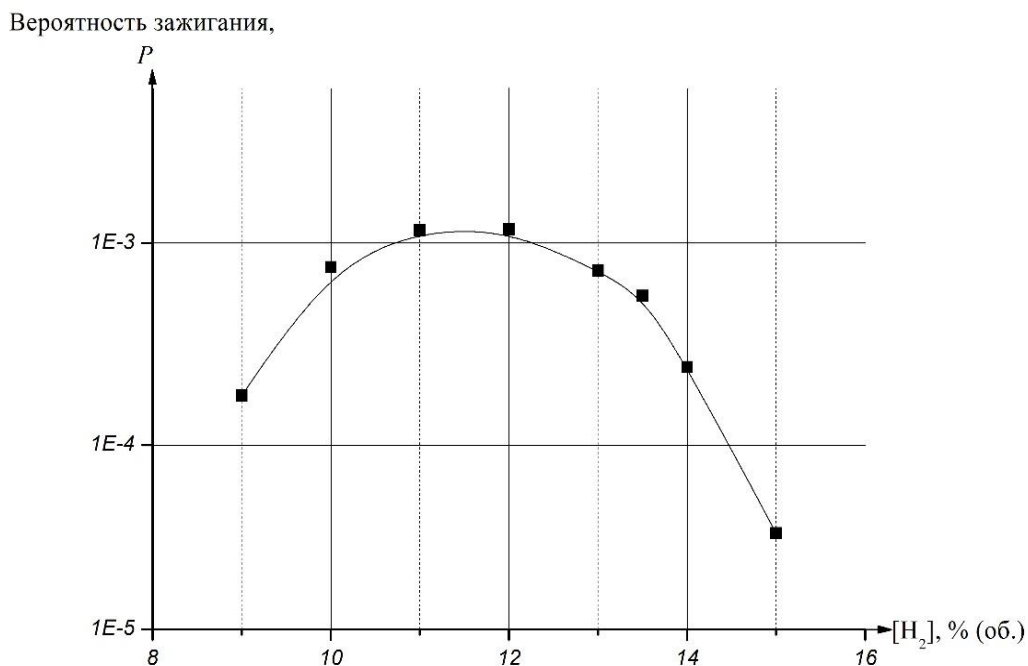


Рисунок 3 – Зависимость вероятности зажигания водородовоздушных смесей от концентрации  $H_2$  в воздухе при соударениях образцов из малоуглеродистой стали и высокоуглеродистой термообработанной стали

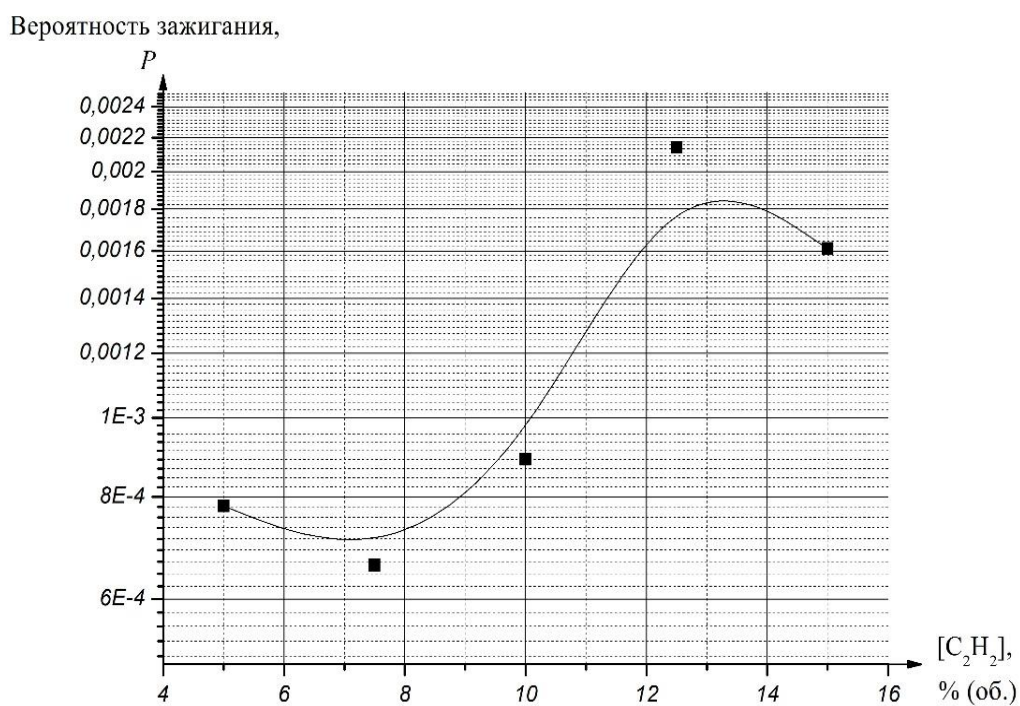


Рисунок 4 – Зависимость вероятности зажигания ацетиленовоздушных смесей от концентрации ацетилена в воздухе при соударениях образцов из малоуглеродистой стали

Как следует из рисунка 3, максимальная вероятность зажигания реализуется для бедных водородовоздушных смесей в соответствии с литературными данными. Интересной особенностью обладают экспериментальные данные для ацетилена, для которого максимальная вероятность зажигания реализуется не для бедных, а для богатых смесей. До сих пор такого эффекта в литературе не описано. Данная особенность обусловлена, вероятно, склонностью ацетиленовых пламен к сажеобразованию и кинетикой этого процесса, существенно отличающегося от химической кинетики горения водорода и других углеводородов. Влияние вида конструкционных материалов на вероятность зажигания проявляется, в частности, высокой теплопроводностью материалов (чем выше теплопроводность, тем ниже вероятность зажигания).

Показано, что зажигающая способность искр удара и трения не коррелирует со стандартной температурой самовоспламенения горючих газов. Однако прослеживается связь с минимальной энергией зажигания (чем ниже минимальная энергия зажигания, тем выше вероятность зажигания фрикционными искрами).

Из проведенных исследований следует вывод, что говорить об искробезопасности того или иного конструкционного материала можно лишь с указанием того, с каким другим материалом может происходить соударение или трение и по отношению к какой парогазовой смеси оценивается искробезопасность. При этом минимальная энергия зажигания горючих газов и паров может быть использована как сравнительный параметр. Путем проведенного анализа экспериментальных данных выявлено, что в качестве величины вероятности зажигания, условно разделяющей искробезопасные и неискробезопасные материалы, может быть выбрана величина  $10^{-4}$ .

**Четвертая глава** «Экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов на характеристики горения оклостехиометрических смесей водорода и метана в различных окислительных средах» посвящена изложению результатов экспериментальных исследований влияния фторированных углеводородов на характеристики горения оклостехиометрических смесей метана и водорода в окислительных средах с различным содержанием кислорода.

На рисунках 5, 6 представлены зависимости максимального давления взрыва ( $\Delta P_{\max}$ ) от содержания фторированных флегматизаторов ( $C_d$ ) для смесей  $H_2$  – воздух и  $CH_4$  – воздух, из которых видно, что при относительно малых концентрациях флегматизаторов величина  $\Delta P_{\max}$  слабо зависит от  $C_d$ , имея небольшие максимумы. В случае химически инертных флегматизаторов с мольными теплоемкостями, близкими к мольным теплоемкостям изученных фторированных углеводородов, наблюдалось бы заметное уменьшение  $\Delta P_{\max}$  как функции  $C_d$ , в нашем же случае наблюдается эффект промотирования горения. Однако, если мы рассмотрим зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения от  $C_d$ , картина будет совершенно иная (рисунки 7, 8).

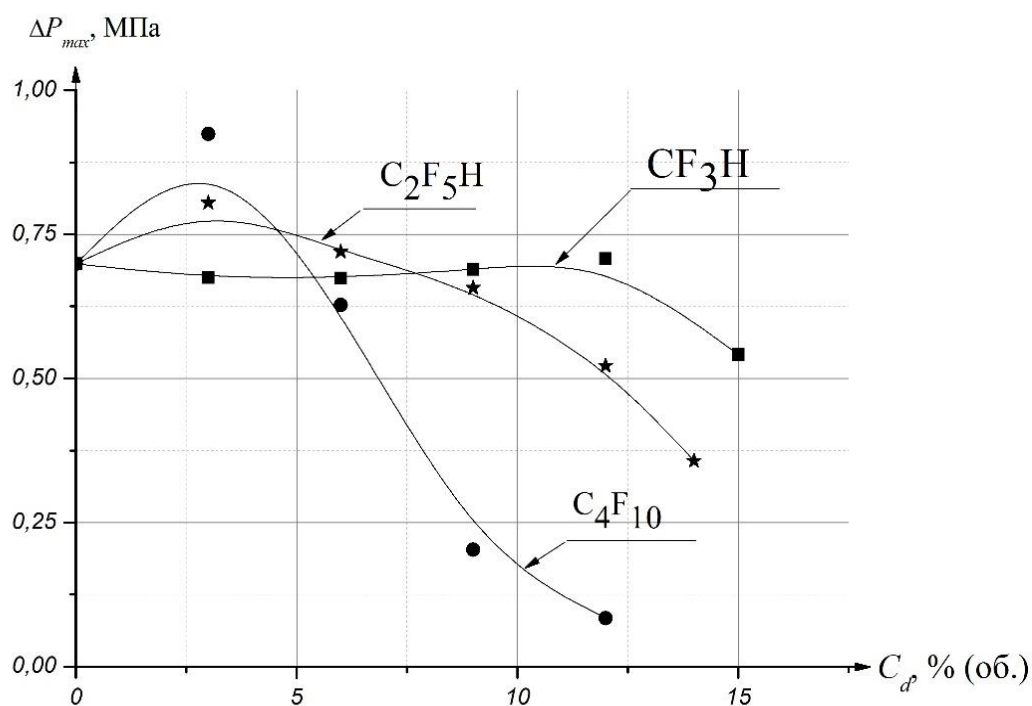


Рисунок 5 – Зависимость максимального давления взрыва водорода в воздухе  $\Delta P_{max}$  от содержания флегматизаторов  $C_d$

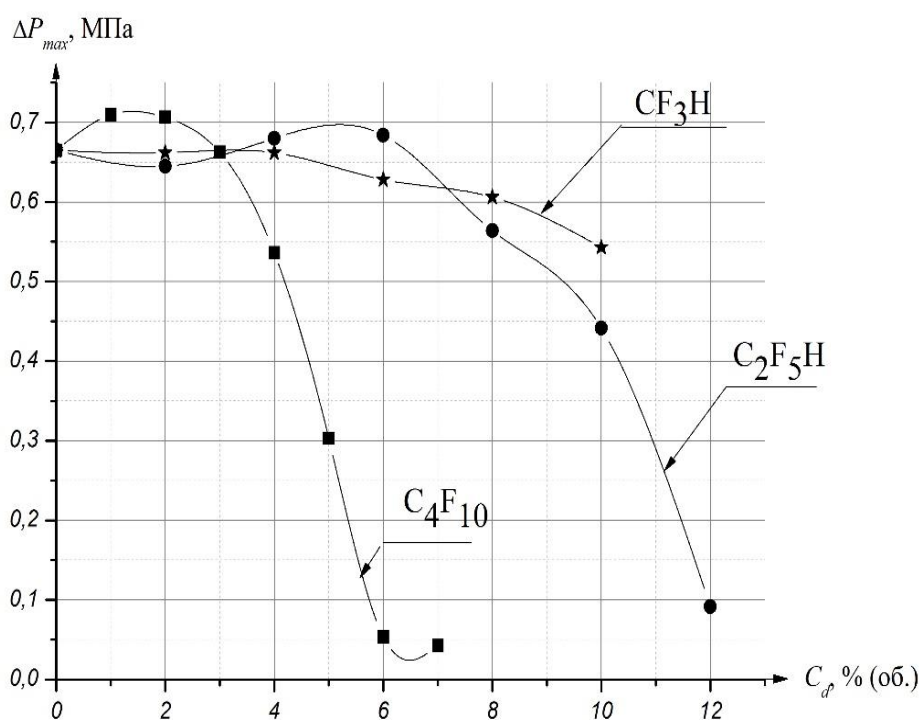


Рисунок 6 – Зависимость максимального давления взрыва метана в воздухе  $\Delta P_{max}$  от содержания флегматизаторов  $C_d$

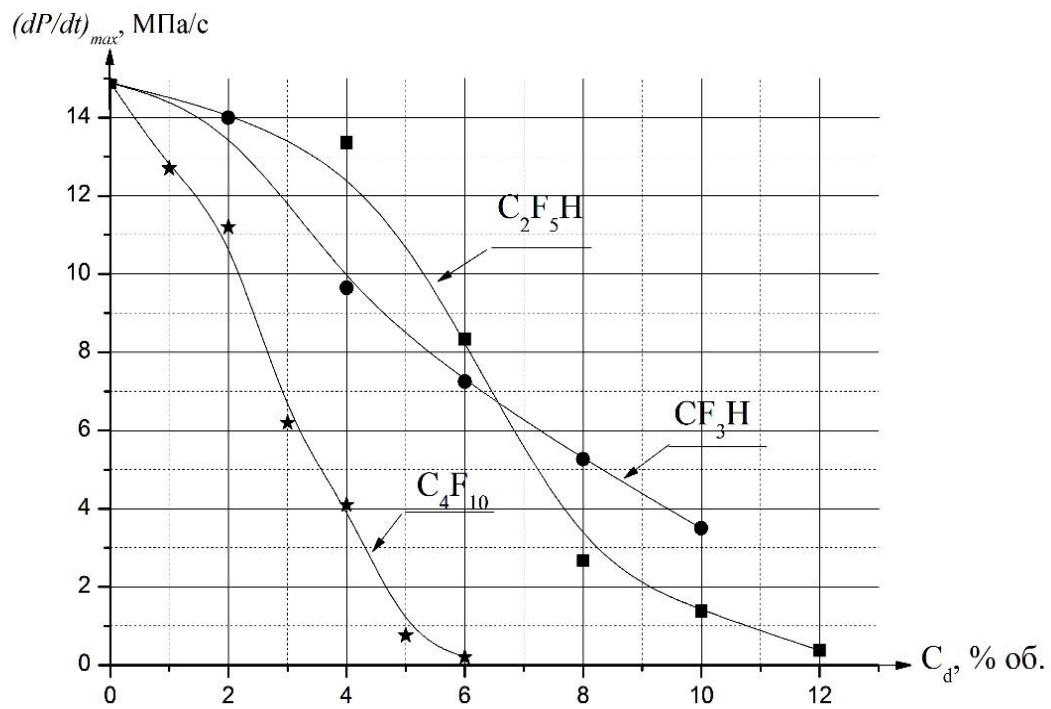


Рисунок 7 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  для горения метана в воздухе от содержания флегматизатора  $C_d$

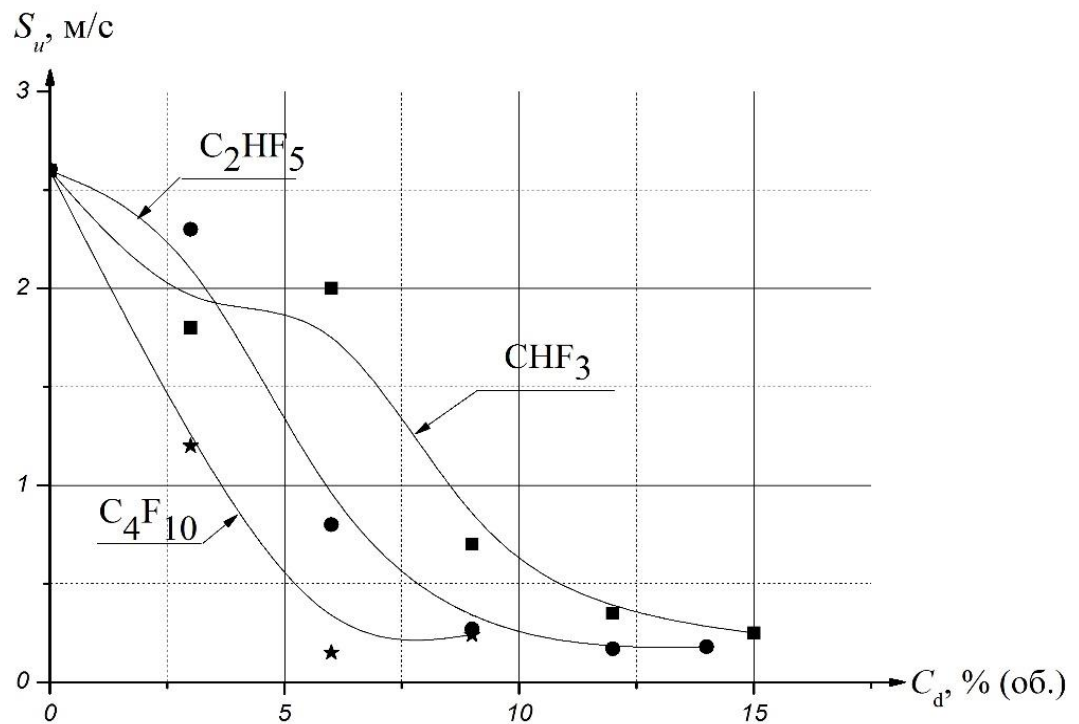


Рисунок 8 – Зависимость нормальной скорости горения водорода в воздухе  $S_u$  от содержания флегматизатора  $C_d$

Зависимости, представленные на рисунках 7, 8 могут быть интерпретированы как проявление эффекта ингибирования.

Таким образом, наличие эффектов промотирования или ингибирования зависит не только от вида горючего и флегматизатора и их концентраций, но и от параметра, по которому оценивается эффект (в нашем случае это, с одной стороны, максимальное давление взрыва и, с другой стороны, максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения).

Качественно близкие результаты получены и при горении в окислительных средах с содержанием кислорода 15 и 25 %(об.) (рисунки 9, 10).

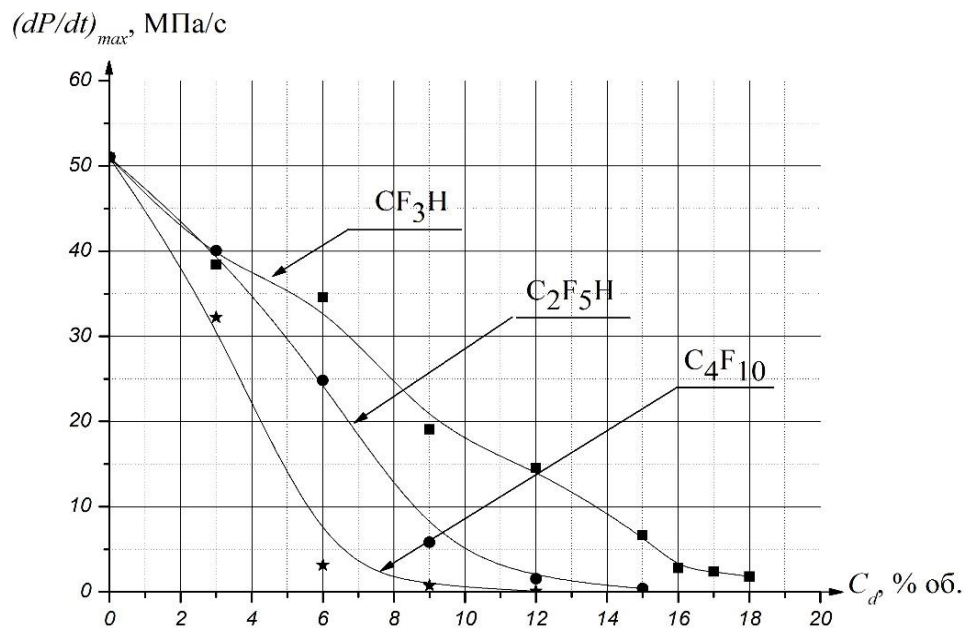


Рисунок 9 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва  $(dP/dt)_{max}$  для горения метана в окислительной среде с концентрацией кислорода 25 %(об.) от содержания флегматизаторов  $C_d$

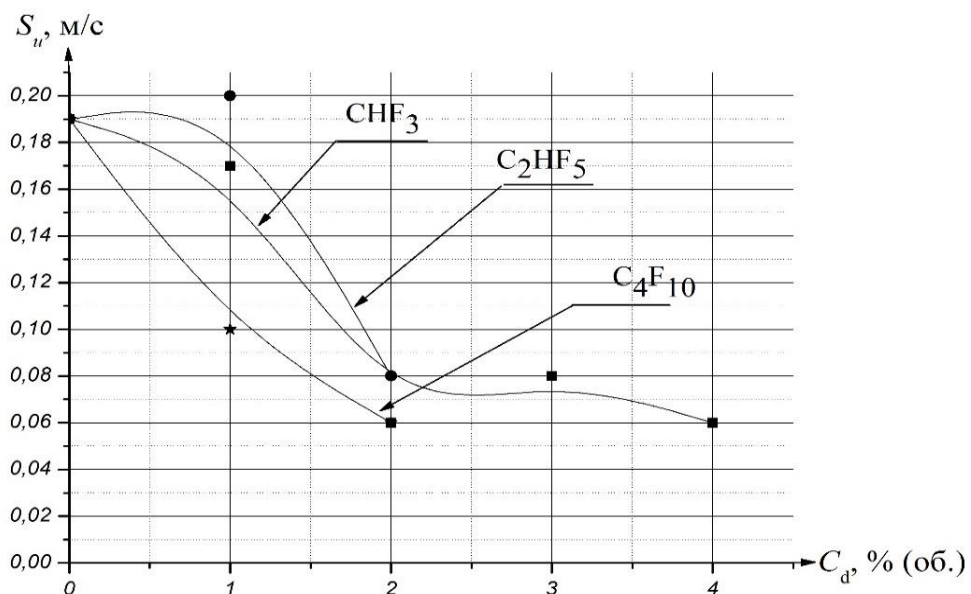
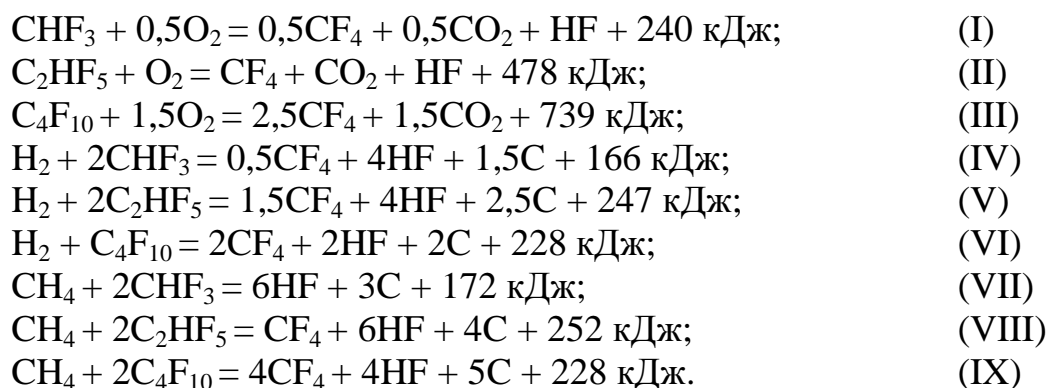


Рисунок 10 – Зависимость нормальной скорости горения  $S_u$  метана от содержания флегматизаторов при концентрации кислорода в окислительной среде 15 %(об.)



Для качественного объяснения полученных результатов воспользуемся результатами опубликованных в литературе работ *V.I. Babushok* и С.Н. Копылова. Согласно этим исследованиям, исходный фторированный ингибитор не регенерируется, а промежуточные продукты его превращения в пламени активно взаимодействуют с радикалами Н, ОН и О, обрывая реакционные цепи. Исходя из этого следует, что чем больше молекула фторированного ингибитора, тем больше его ингибирующая эффективность. Этот вывод нашел подтверждение в результатах настоящей работы, где перфторбутан  $C_4F_{10}$  проявил наибольшую ингибирующую эффективность по сравнению с другими изученными флегматизаторами (см. рисунки 9, 10).

Возникает вопрос, какими же химическими реакциями вызвано промотирование горения водородовоздушных и метановоздушных смесей в части увеличения  $\Delta P_{\max}$ . Ответ на этот вопрос во многом дан в работах В.В. Азатяна, где показано, что реакции фторированных углеводородов с кислородом и метаном протекают с заметным тепловыделением:



Приведенные реакции, безусловно, являются брутто-реакциями и протекают по многостадийному механизму. Тем не менее, они демонстрируют возможность дополнительного тепловыделения при превращениях фторированных углеводородов во фронте пламени.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке систем взрывопредупреждения и взрывоподавления на предприятиях нефтегазовой отрасли.

**В заключении** сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований.

**В приложении** приведены акты внедрения результатов диссертационной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнен комплекс экспериментальных исследований, направленных на изучение особенностей воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах. К числу основных научных результатов, полученных в диссертации, относятся следующие.

1. Изучено влияние состава окислительной среды (повышенные и пониженные концентрации кислорода) и вида фторированного флегматизатора на характеристики горения околостехиометрических смесей метана и водорода, такие, как максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения.

2. 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.

3. Выявлено, что вывод о промотировании или ингибировании без указания параметра, по которому оценивается промотирующий или ингибирующий эффект химически активных добавок, может оказаться ошибочным.

4. Разработана новая методика оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов, сочетающая в себе воздействие на горючую смесь искр как удара, так и трения.

5. Установлено, что в случае ацетиленовоздушных смесей наибольшая вероятность зажигания фрикционными искрами наблюдается не для бедных (как для большинства горючих газов и паров), а для богатых смесей.

6. Результаты работы использованы при разработке проекта государственного стандарта ГОСТ Р «Конструкционные материалы. Метод испытания на искробезопасность», для обеспечения пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли и в учебном процессе Академии ГПС МЧС России.

**Основные научные результаты диссертации опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК:**

1. Голов, Н.В. Исследование зажигания парогазовых смесей искрами от удара и трения [Текст] / Н.В. Голов [и др.] // Пожарная безопасность. – 2014. – № 3. – С. 67–78.

2. Шебеко, Ю.Н. Влияние фторированных углеводородов на характеристики горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2015. – № 4. – С. 70–75.

3. Голов, Н.В. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей  $\text{CH}_4 - (\text{O}_2 + \text{N}_2)$  – фторированный углеводород [Текст] / Н.В. Голов [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 32–37.

4. Шебеко, Ю.Н. Показатели пожарной опасности околостехиометрических смесей водород – окислительная среда – фторированный углеводород при различных содержаниях кислорода в окислительной среде [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 54–58.

5. Голов, Н.В. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород [Текст] / Н.В. Голов [и др.] // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 11. – С. 62–67.

**Остальные публикации по теме диссертации:**

1. Shebeko, Yu.N. *An investigation of an ignition of flammable gaseous mixtures with mechanical sparks* [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // *Fire Safety Journal*. – 2015. – № 78. – P. 122–129.

2. Golov, N.V. *An experimental study of an ignition of flammable gaseous mixtures with mechanical sparks* [Text] / N.V. Golov [et al.] // *Book of Abstracts of the 9th International Seminar on Flame Structure*. – Novosibirsk, Russia, 2017. – P. 80.

3. Shebeko, Yu.N. *Characteristics of combustion of near-stoichiometric gaseous mixtures of flammable gas-oxidizer-fluorinated hydrocarbon at various oxygen concentrations in the oxidizer* [Text] / Yu.N. Shebeko [et al.] // *In: Nonequilibrium processes in physics and chemistry*. Edited by A.M. Starik and S.M. Frolov. – Moscow, 2016. – P. 61–68.

4. Голов, Н.В. Влияние фторированных углеводородов на горение около-стехиометрических смесей водорода и метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода [Текст] / Н.В. Голов [и др.] // *Материалы V Международной научн.-практ. конф.: Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации*. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2016. – С. 259–260.

5. Голов, Н.В. Экспериментальное исследование зажигания парогазовых смесей искрами от удара и трения [Текст] / Н.В. Голов [и др.] // *Материалы XXIX Международной научн.-практ. конф.: Горение и проблемы тушения пожаров*. – М.: ВНИИПО МЧС России, 2017. – С. 127–130.

Подписано в печать 07.12.2017. Формат 60x84/1/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 122.

---

Академия ГПС МЧС России. 129366, г. Москва, ул. Б. Галушкина, 4