На правах рукописи

Шебеко Алексей Юрьевич

ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2019

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

Научный консультант: доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Азатян Вилен Вагаршович

Официальные оппоненты: Тагиев Рамис Марданович, доктор технических наук, ООО «Эксперты пожарной безопасности», генеральный директор

Комаров Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», начальник научно-технического центра «Взрывоустойчивость»

Хафизов Ильдар Фанилевич, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», профессор кафедры «Пожарная и промышленная безопасность»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России»

Защита состоится «15» октября 2019 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 205.002.02 в Академии Государственной противопожарной службы МЧС России по адресу: 129366, Москва, ул. Б. Галушкина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Академии ГПС МЧС России и на сайте:
https://academygps.ru/upload/iblock/21a/21af19c603d9ecd8aad970b202cecf8b.pdf

Автореферат разослан «12» июля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Сивенков Андрей Борисович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 такие мероприятия, как флегматизация взрывоопасных сред (реализует требование п. 5 статьи 49 указанного Федерального закона) и правильная оценка степени искробезопасности 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, отличных от воздуха. Поэтому возникает задача обеспечения пожаровзрывобезопасности указанных процессов, которая вряд ли может быть решена без детальной оценки параметров пожаровзрывоопасности обращающихся парогазовых сред, как в нормальном режиме работы, так и в аварийных условиях. Особый интерес представляют такие показатели, регламентированные Федеральным законом от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», как концентрационные пределы распространения пламени (с 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 пришло новое семейство газовых огнетушащих средств на основе фторированных углеводородов. Однако проведенные в ряде стран мира исследования показали, что фторированные углеводороды могут не только подавлять горение, 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, немногочисленны и 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 во многом вызвано недостаточным 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, M.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 и исследованным в недостаточной степени. Это относится к флегматизации газопаровоздушных смесей при наличии в окислительной среде или окислителе повышенной или пониженной по отношению к воздуху концентрации кислорода, тушению пламен горючих газов при одновременной подаче огнетушащего агента в горючее и окислитель, особенностями зажигания указанных смесей фрикционными искрами, а также влиянию газовых и водяных завес на ограничение распространения горючих газов и паров.

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:

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).

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_2), 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);

- выявлено, что изученные ингибиторы (бромистый 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 сравнению 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 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»;

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

- в использовании результатов работы для обеспечения пожаровзрывобезопасности 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_3H, пентафторэтан C_2F_5H, перфторбутан C_4F_{10}) – окислительная среда (смесь азота и кислорода с содержанием O_2 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 сравнению 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 научно-практических 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).

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, проанализированы объект и предмет исследования, сформулированы положения, характеризующие научную новизну работы и ее практическую значимость, обоснованность

и достоверность полученных результатов, представлены сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе представлен анализ исследований по определению характеристик горения газовых смесей сложного состава в различных окислительных средах, в том числе содержащих кислород в количествах отличных от воздуха, а также флегматизирующие добавки различной химической природы (инертные и обладающие ингибирующим действием).

На основании выполненного анализа произведен выбор направлений исследований.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок и методик проведения экспериментов. Экспериментальное определение характеристик горения газов в атмосферах различного состава проводили на установке, схема которой показана на рисунке 1.

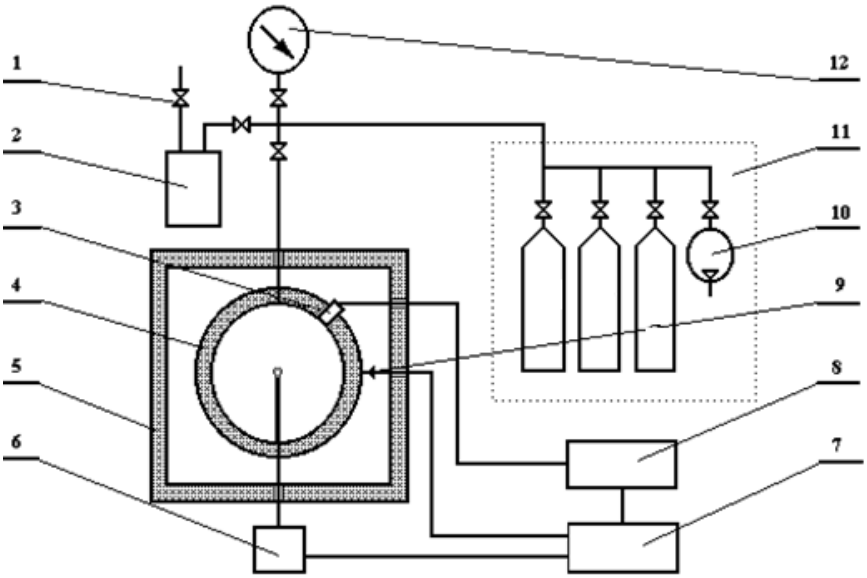

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки «Вариант»:
1 – газовый кран; *2* − парогенератор; *3* − датчик давления; *4* − реактор;
5 − термостат; *6* − система зажигания; *7* − пульт управления; *8* − АЦП;
9 − термопара; *10* − вакуумный насос; *11* − система газоприготовления;
12 − вакуумметр

Реакционный сосуд был сферической формы из нержавеющей стали вместимостью 4,2 дм^3 (внутренний диаметр 20 см). Горение газовых смесей инициировали электрической искрой с энергией около 2 Дж в центре реакционного сосуда. Смеси готовили по парциальным давлениям. Воспламенение и горение регистрировали датчиком давления. Концентрационные пределы распространения пламени (КПР), максимальное давление взрыва (ΔP_{max}), максимальную скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ и нормальную скорость горения S_u определяли стандартными методами.

Эксперименты по определению характеристик диффузионного горения выполнялись на установке «Диффузия», схема которой показана на рисунке 2.

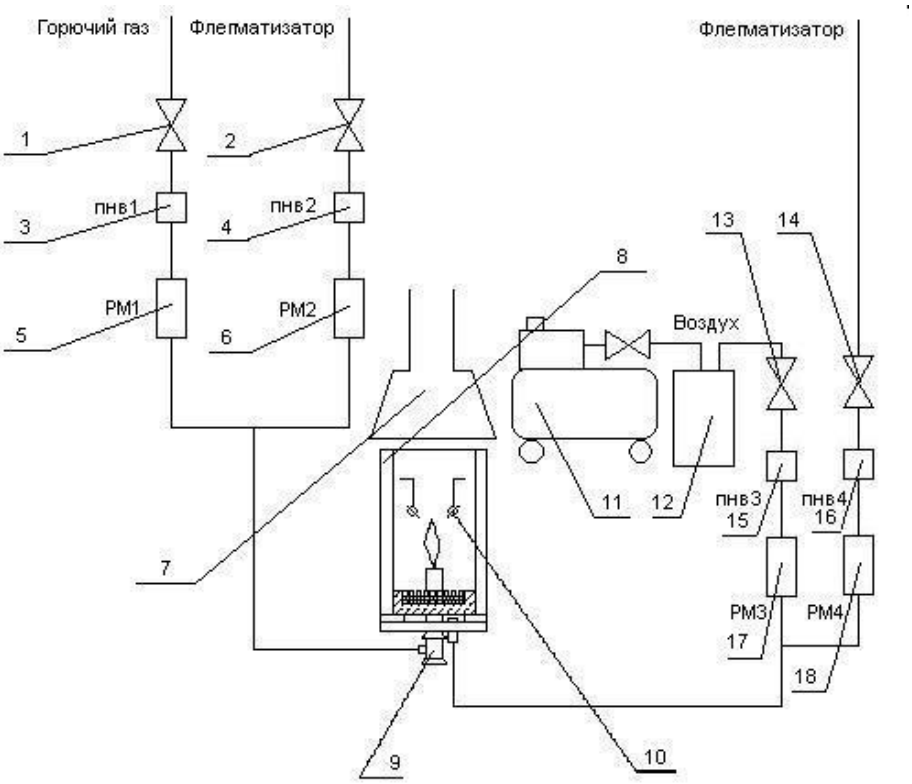

Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки «Диффузия»:
1, 2, 13, 14 – вентили; *3, 4, 15, 16* – электропневмовентили; *5, 6, 17, 18* – ротаметры;
7 – вход вытяжной вентиляционной системы; *8* – реакционный цилиндр; *9* – горелка;
10 – электроды зажигания; *11* – компрессор; *12* – буферная емкость

Получение заданных составов горючего с флегматизатором осуществляли посредством подачи указанных газов через пневмовентили (*3, 4*) и ротаметры (*5, 6*) в общую газовую магистраль. Для грубой регулировки расходов газов использовали вентили (*1, 2*). Для точной регулировки расходов газов применяли винты, установленные на ротаметрах. Аналогичным образом задавали требуемый состав окислительной среды (воздух с флегматизатором), используя пневмовентили (*15, 16*), ротаметры (*17, 18*), а также вентили точной регулировки (*13, 14*). Выход газовой магистрали с окислительной средой располагался в непосредственной близости от горелки (расстояние между осями магистрали и горелки составляло 4 см). Для исключения влияния внешнего окислителя (кислорода окружающего воздуха) горелка помещалась в стеклянный цилиндр (*8*) диаметром 10 см. Для получения равномерного потока окислительной среды вокруг горелки над выходом газовой магистрали располагалась засыпка из металлических шариков диаметром 8 мм высотой 40 мм. Внутренний диаметр горелки составлял 10 мм. Горючий состав зажигали с помощью электрической искры. Гашение пламени регистрировали визуально.

Третья глава посвящена результатам экспериментального определения характеристик горения околопредельных смесей газов в атмосферах различного состава, содержащих в качестве окислителя кислород. Определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь азота и кислорода с содержанием O_2 C_{O_2} = 15, 20,6 и 25 % (об.)) – флегматизатор (CHF_3, C_2HF_5, C_4F_{10}, ингибитор АКМ, разработанный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН и представляющий собой смесь непредельных углеводородов со связями C = C). Измерены также ΔP_{max}, $(dP/dt)_{max}$ и S_u для околопредельных смесей указанного выше состава.

Типичные результаты экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени представлены на рисунке 3 для различных концентраций кислорода в окислительной среде C_{O_2}.

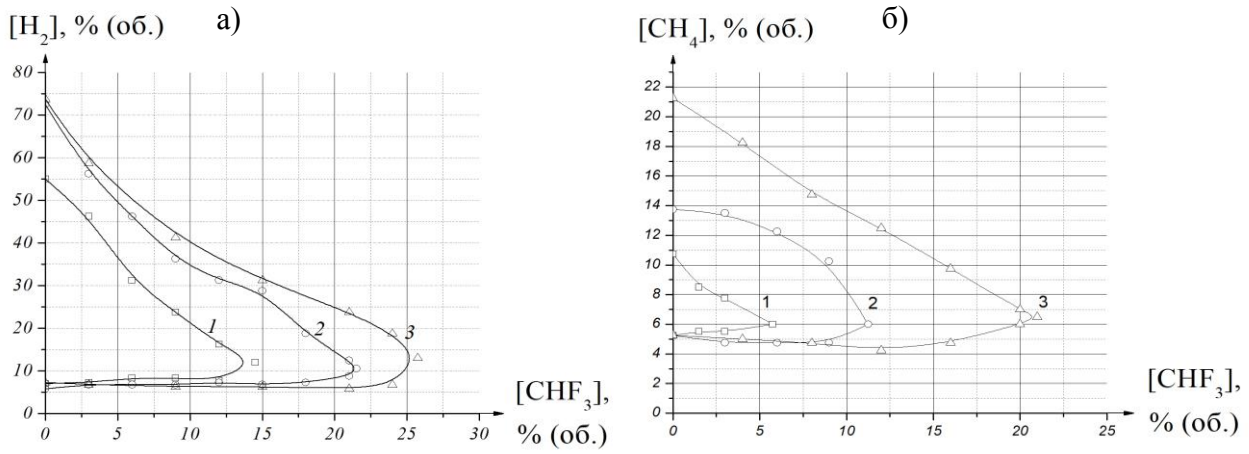

Рисунок 3 – Типичные результаты экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях водород – окислительная среда – трифторметан: а) и метан – окислительная среда – трифторметан; б) C_{O_2} = 15 (*1*), 20,6 (*2*) и 25 (*3*) % (об.)

Видно, что изменения концентрации кислорода в окислителе существенно влияют на концентрационную область распространения пламени в основном за счет изменения положения верхней ветви кривой флегматизации. При этом значительно изменяются и минимальные флегматизирующие концентрации. В случае метана (рисунок 3б) происходит заметное снижение концентрации горючего на нижних ветвях кривых флегматизации, то есть трифторметан проявляет свойства дополнительного горючего, промотируя горение бедных метановоздушных смесей.

На рисунках 4 – 7 представлены типичные результаты определения ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ для околопредельных смесей. Под околопредельными понимаются смеси, концентрация горючего в которых не более чем на 1 % (об.) отличается от соответствующей предельной (для заданного содержания флегматизатора) концентрации.

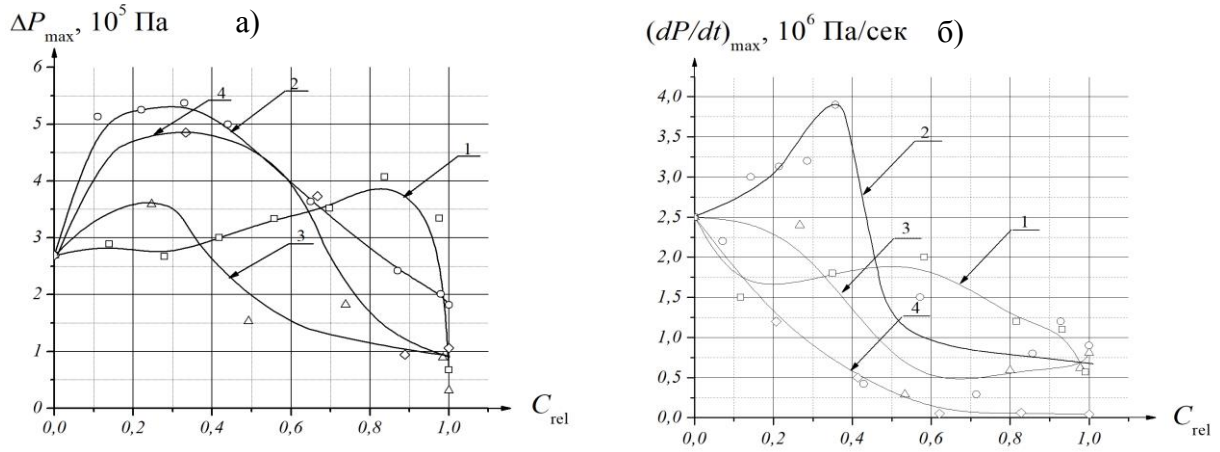

Рисунок 4 – Типичные зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда:
а) 20,6 % O_2; б) 25 % O_2 – флегматизатор от содержания флегматизатора:
1 – CHF_3; *2* – C_2HF_5; *3* – C_4F_{10}; *4* – АКМ

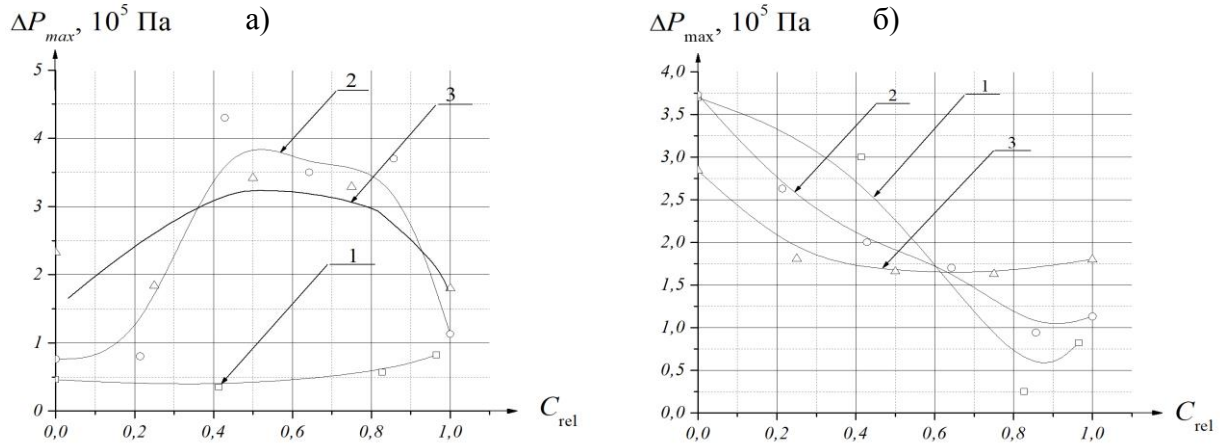

Рисунок 5 – Типичные зависимости максимального давления взрыва ΔP_{max} околопредельных смесей метан – окислительная среда – пентафторэтан от содержания пентафторэтана:
а) нижняя ветвь кривой флегматизации; б) верхняя ветвь кривой флегматизации.
Концентрация кислорода в окислительной среде: 15 (*1*), 20,6 (*2*) и 25 (*3*) % (об.)

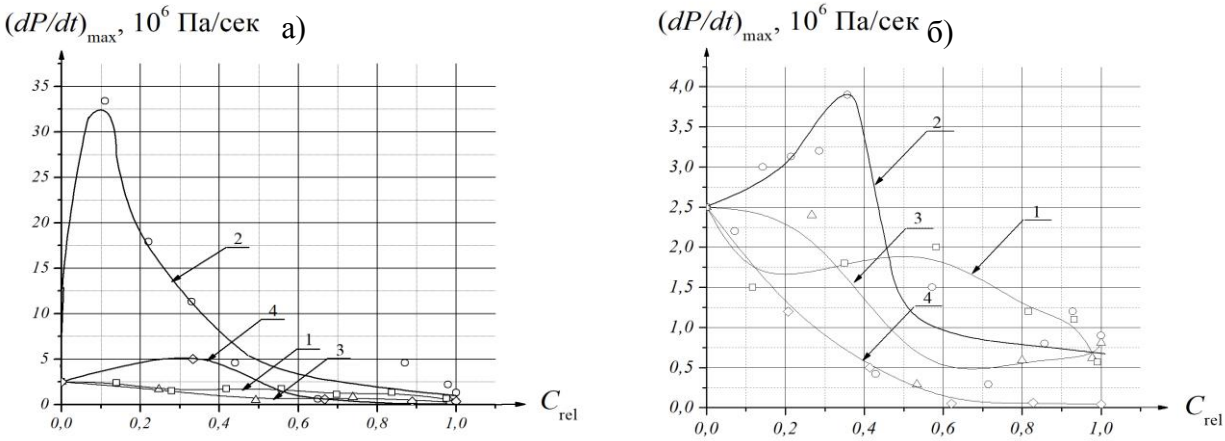

Рисунок 6 – Типичные зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда:
а) 20,6 % O_2; б) 25 % O_2 – флегматизатор от содержания флегматизатора:
1 – CHF_3; *2* – C_2HF_5; *3* – C_4F_{10}; *4* – АКМ

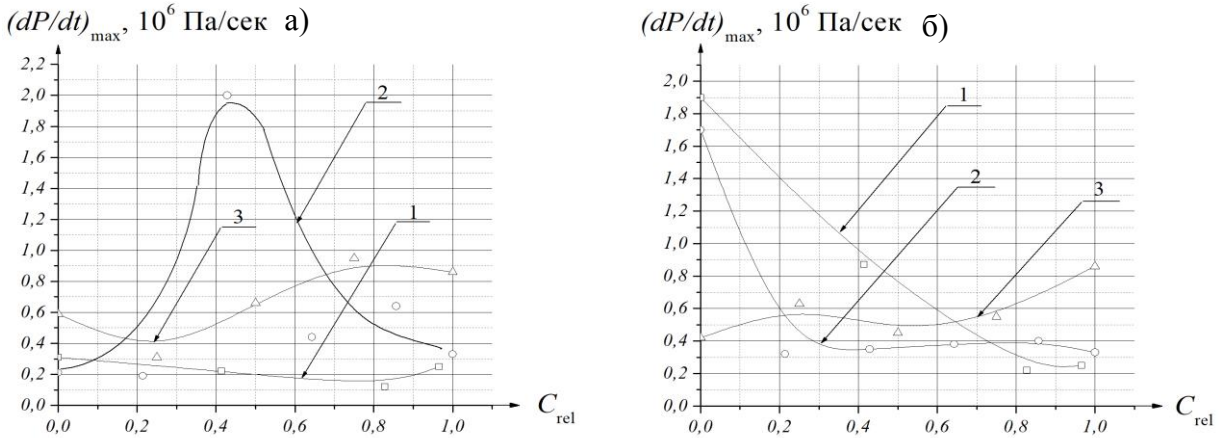

Рисунок 7 – Типичные зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва ΔP_{max} околопредельных смесей метан – окислительная среда – пентафторэтан от содержания пентафторэтана: а) нижняя ветвь кривой флегматизации; б) верхняя ветвь кривой флегматизации. Концентрация кислорода в окислительной среде: 15 (*1*), 20,6 (*2*) и 25 (*3*) % (об.)

При этом в силу особенностей горения бедных околопредельных водородсодержащих смесей (пузырьковый режим распространения пламени) величины ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ для нижних ветвей кривых флегматизации водород – окислительная среда – флегматизатор не определялись.

Как следует из рисунков 4, 5, величины ΔP_{max} как функции C_{rel} имеют ярко выраженные максимумы, положение и величина которых зависят от содержания кислорода в окислительной среде (под C_{rel} здесь и далее подразумевается отношение текущей концентрации флегматизатора к ее величине в точке флегматизации). Разница между данными для H_2 и CH_4 заключается в том, что указанные максимумы для водорода наблюдаются для верхних ветвей кривых флегматизации, для метана – только для нижних ветвей. Качественно аналогичная картина наблюдается для зависимостей $(dP/dt)_{max}$ от относительной концентрации флегматизатора. Указанные результаты могут быть объяснены активным участием фторированных углеводородов в процессе горения, которое может проявляться как в виде ингибирующего, так и промотирующего действия. При этом в случае водорода (верхние ветви кривых флегматизации, то есть богатые смеси – рисунок 4) пентафторэтан может играть роль дополнительного окислителя, а в случае метана (нижние ветви кривых флегматизации, то есть бедные смеси) – роль дополнительного горючего – рисунок 5а), так как в указанных случаях происходит рост ΔP_{max} с увеличением содержания фторированного углеводорода.

Для качественного объяснения возможного промотирующего действия фторированных углеводородов на горение водорода и метана были оценены тепловые эффекты их химических превращений во фронте пламени. Как следует из проведенного анализа, превращение изученных в настоящей работе фторированных углеводородов во фронте пламени в качестве горючих и окислителей сопровождается значительным тепловым эффектом, что может качественно объяснить отмеченное выше явление промотирования.

Типичные результаты определения нормальной скорости горения S_u околопредельных смесей водород – окислительная среда – флегматизатор представлены на рисунке 8.

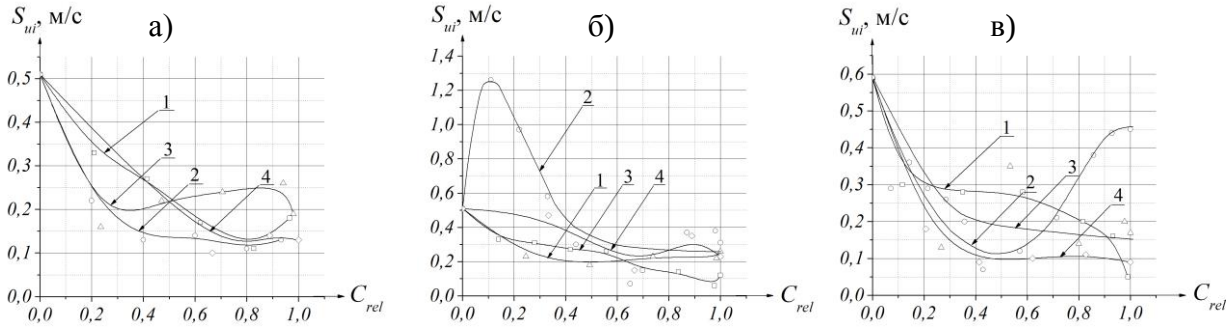

Рисунок 8 – Зависимость нормальной скорости горения S_{ui} горения богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – флегматизатор при концентрации кислорода в окислительной среде: а) 15; б) 20,6 и в) 25 % (об.); *1* – CHF_3; *2*– C_2HF_5; *3* – C_4F_{10}; *4* – АКМ

Зависимость S_u от C_{rel} характеризуется немонотонной зависимостью (наличие ярко выраженного максимума для пентафторэтана C_2HF_5), тем самым наблюдается нарушение известного эмпирического правила приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей.

Четвертая глава посвящена результатам экспериментальных и теоретических исследований характеристик горения газов в окислительных средах на основе закиси азота.

Проведено экспериментальное определение влияния трифторметана CHF_3, пентафторэтана C_2HF_5 и перфторбутуна C_4F_{10} на концентрационные пределы распространения пламени смесей CH_4 – N_2O и H_2 – N_2O, а также на ΔP_{max}, $(dP/dt)_{max}$ и S_u для околопредельных смесей метан – закись азота и водород – закись азота. Наиболее характерные полученные результаты рассмотрены на примере трифторметана.

На рисунке 9 представлены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях горючее (метан, водород) – закись азота – фторированный углеводород. Видно, что флегматизатор слабо влияет на нижний концентрационный предел, верхний же концентрационный предел существенно снижается с увеличением его концентрации. При этом флегматизирующие концентрации довольно велики и превышают соответствующие содержания фторированных агентов в точках флегматизации смесей CH_4 – (N_2 – O_2) – флегматизатор (см. рисунок 3).

Видно также, что смесям вблизи точки флегматизации отвечают бедные составы. Одним из возможных факторов, объясняющих данное явление, может быть экзотермический мономолекулярный распад закиси азота: $N_2O = N_2 + 0{,}5O_2 + 81{,}5$ кДж/моль, за счет которого в бедных смесях может выделяться дополнительная энергия.

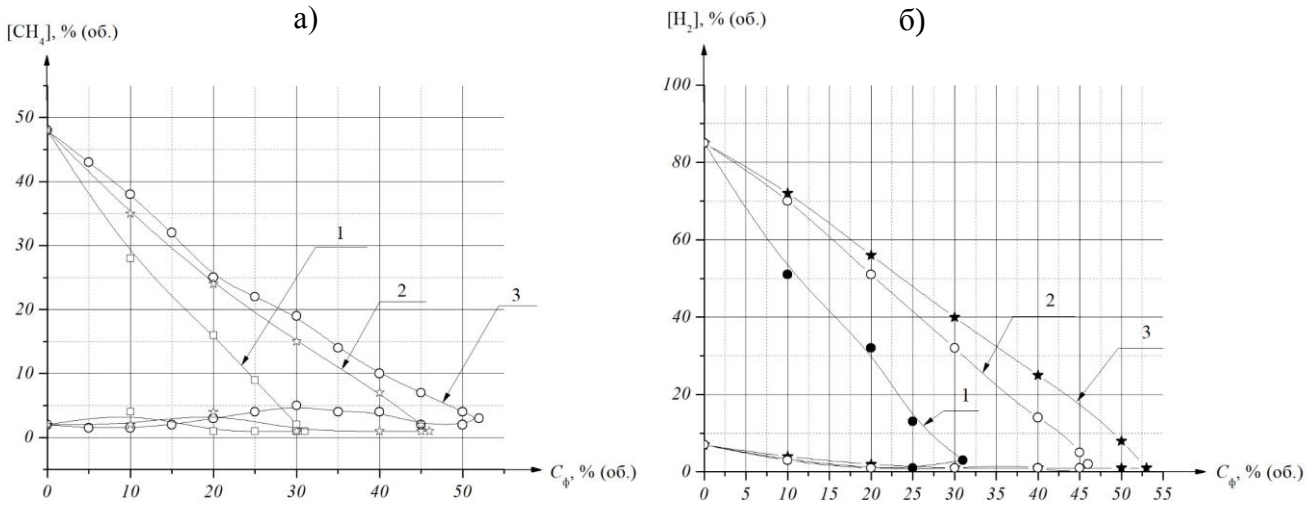

Рисунок 9 – Концентрационные пределы распространения пламени в смесях:
а) метан; б) водород – закись азота – фторированный углеводород:
1 – C_4F_{10}, *2* – C_2HF_5, *3* – CHF_3 ($C_ф$ – концентрация флегматизатора)

На рисунке 10 представлены типичные зависимости нормальной скорости горения S_{ui} околопредельных смесей CH_4 – N_2O – фторированный углеводород от содержания флегматизатора (на примере CHF_3).

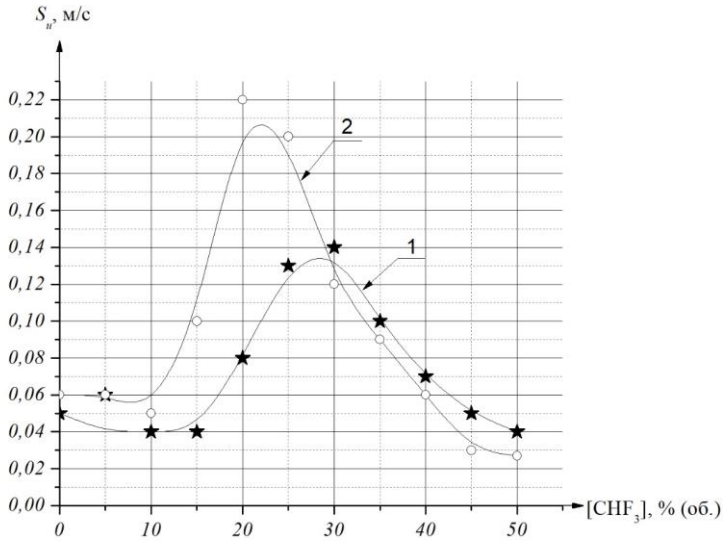

Рисунок 10 – Зависимость нормальной скорости горения S_u для околопредельных смесей, соответствующих нижней (*1*) и верхней (*2*) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси CH_4 – N_2O – CHF_3

Видно, что как для нижнепредельных, так и для верхнепредельных смесей наблюдается рост S_u с увеличением концентрации трифторметана до некоторого максимума, причем для верхнепредельных смесей этот максимум выражен заметно сильнее.

На рисунках 11, 12 представлены типичные зависимости ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ околопредельных смесей CH_4 – N_2O – CHF_3 от содержания трифторметана.

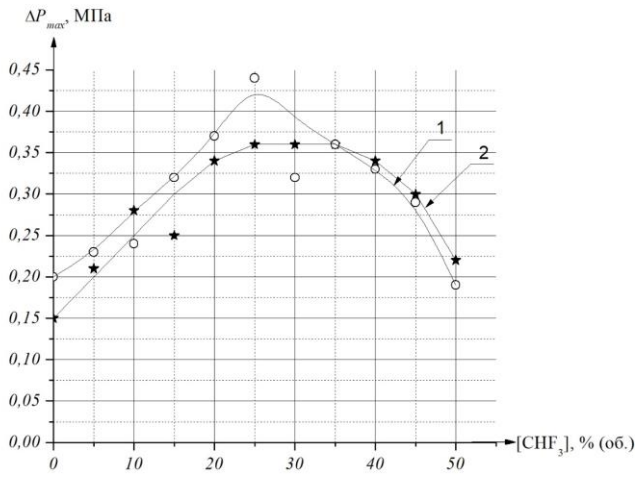

Рисунок 11 – Зависимость максимального давления взрыва ΔP_{max} для околопредельных смесей, соответствующих нижней (*1*) и верхней (*2*) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси $CH_4 – N_2O – CHF_3$

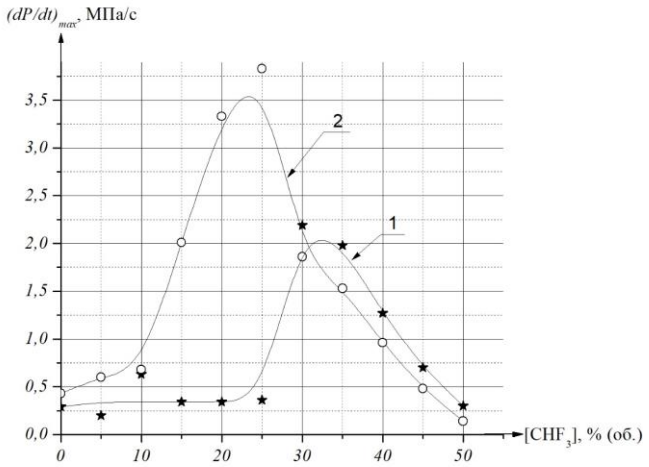

Рисунок 12 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ для околопредельных смесей, соответствующих нижней (*1*) и верхней (*2*) ветвям кривой флегматизации, от содержания трифторметана в смеси $CH_4 – N_2O – CHF_3$

Наблюдается рост как ΔP_{max}, так и $(dP/dt)_{max}$ с увеличением концентрации CHF_3, причем рост ΔP_{max} до определенных значений концентрации CHF_3 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_3 подобно тому, как аналогичное промотирование имеет место при горении в азотокислородных окислительных средах.

При этом для богатых смесей фторированные углеводороды могут играть роль дополнительного окислителя. 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;
$C_2HF_5 + 2N_2O = CF_4 + CO_2 + HF + 2N_2 + 641$ кДж;
$C_4F_{10} + 3N_2O = 2{,}5CF_4 + 1{,}5CO_2 + 3N_2 + 984$ кДж.

Данные реакции аналогичны соответствующим процессам с участием кислорода, однако характеризуются более высокой экзотермичностью, обусловленной положительным значением энтальпии образования закиси азота.

Как следует из проделанного анализа, превращение фторированных объясняет найденные в эксперименте особенности влияния фторированных углеводородов на S_u, ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$.

Пятая глава посвящена изложению результатов экспериментальных исследований влияния фторированных углеводородов на характеристики горения околостехиометрических смесей метана и водорода в окислительных средах с различным содержанием кислорода.

На рисунках 13, 14 представлены зависимости ΔP_{max} от содержания фторированых флегматизаторов C_d для смесей H_2 – воздух и CH_4 – воздух.

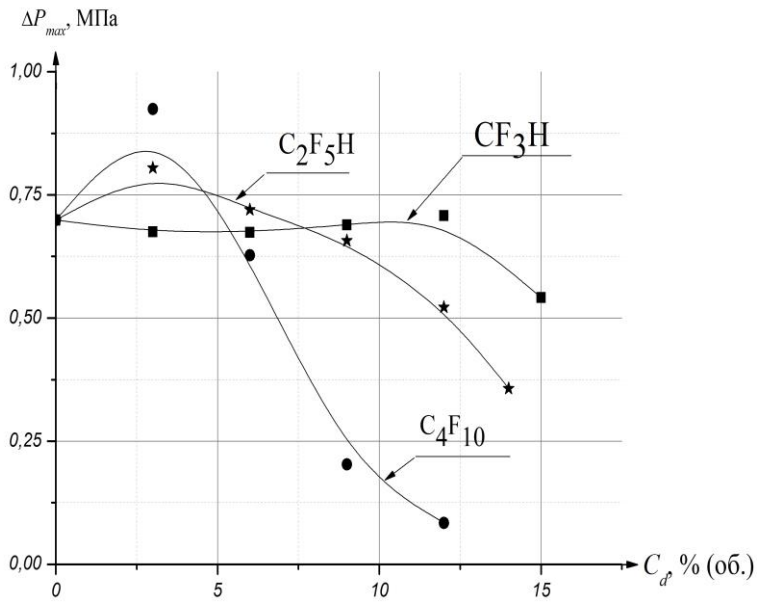

Рисунок 13 – Зависимость ΔP_{max} водорода в воздухе от C_d

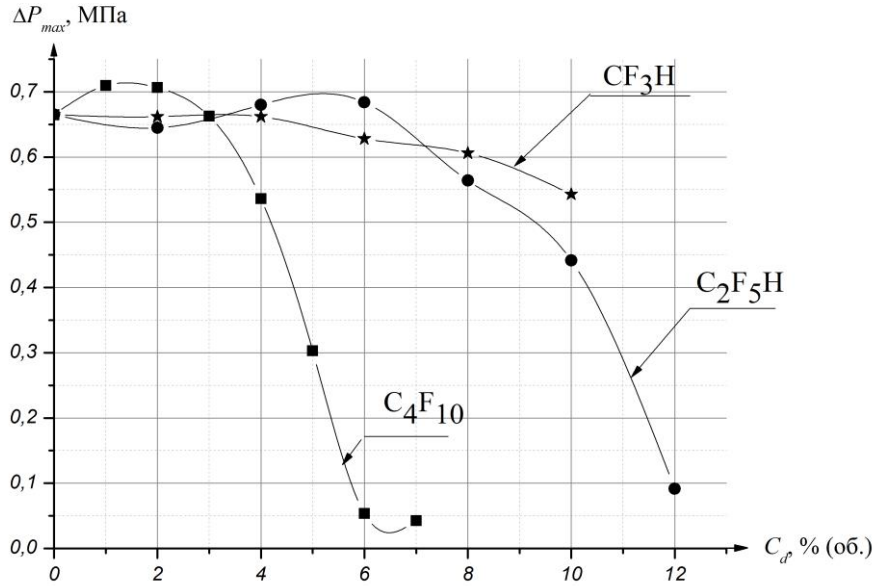

Рисунок 14 – Зависимость максимального давления взрыва метана в воздухе ΔP_{max} от содержания флегматизаторов C_d

Видно, что при относительно малых концентрациях флегматизаторов величина ΔP_{max} слабо зависит от C_d, имея небольшие максимумы. Однако для $(dP/dt)_{max}$ и S_u картина будет совершенно иная (рисунки 15, 16).

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

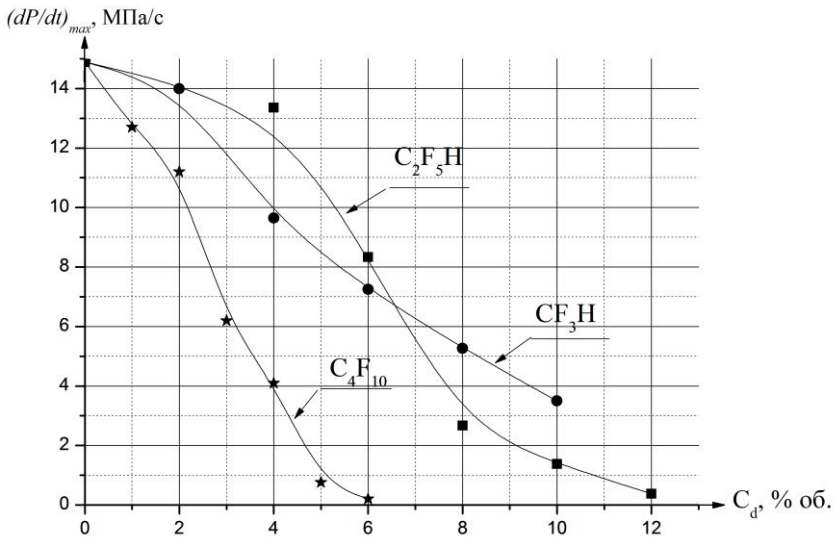

Рисунок 15 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ для горения метана в воздухе от содержания флегматизатора C_d

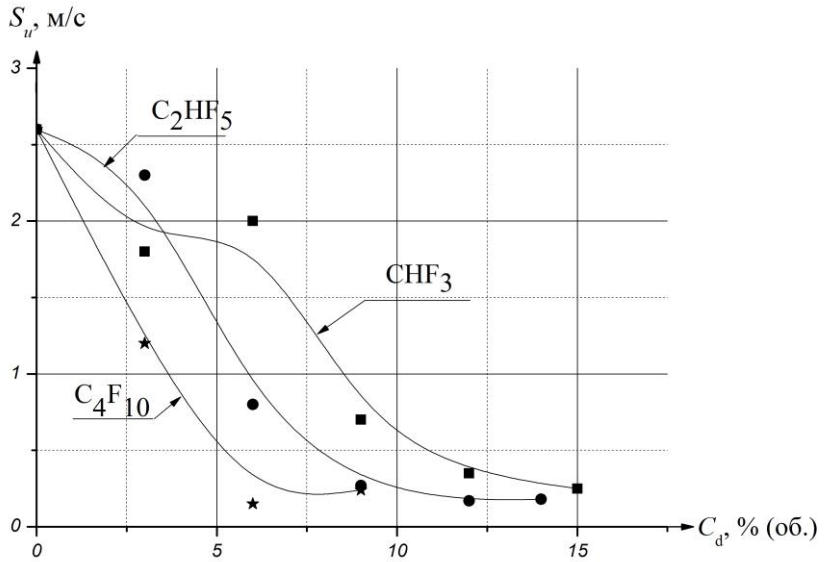

Рисунок 16 – Зависимость нормальной скорости горения водорода в воздухе S_u от содержания флегматизатора C_d

Промотирование горения водородовоздушных и метановоздушных смесей в части увеличения ΔP_{max} может быть объяснено на основе заметного тепловыделения в реакциях фторированных углеводородов с кислородом, а также водородом и метаном.

Шестая глава посвящена экспериментальному определению огнетушащих концентраций газовых средств тушения (CHF_3, C_2HF_5, C_4F_{10}) по отношению к факелам водорода и метана в воздухе при их одновременной подаче в горючее и окислитель.

На рисунке 17 представлены типичные результаты определения времени тушения от концентрации огнетушащего газа (CHF_3), подаваемого в поток воздуха.

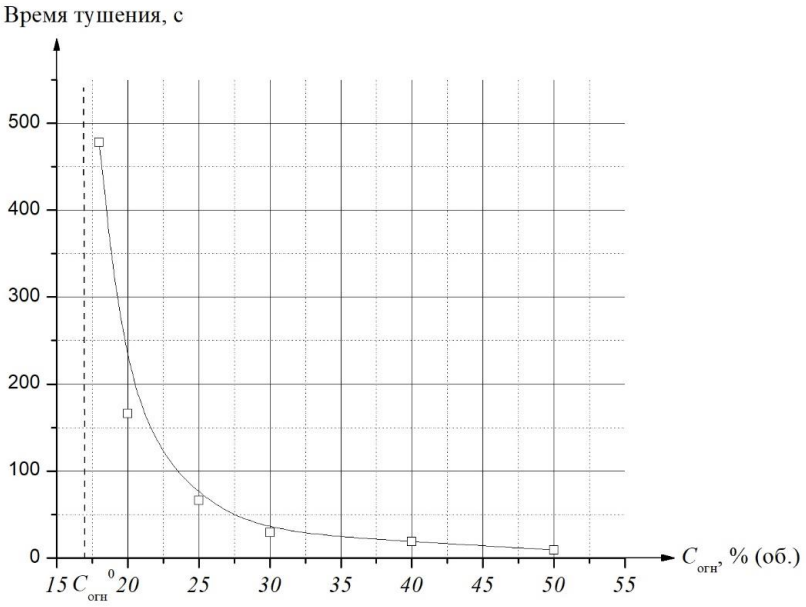

Рисунок 17 – Типичная зависимость времени тушения ($\tau_{туш}$) факела водорода при подаче огнетушащего газа в воздух (на примере трифторметана CHF_3)

Из рисунка 17 видно, что время тушения ($\tau_{туш}$) существенно возрастает с уменьшением содержания огнетушащего газа в воздухе ($C_{огн}$). Зависимость величины $\tau_{туш}$ от $C_{огн}$ может быть описана соотношением:

$$\tau_{туш} = \frac{A}{C_{огн} - C^0_{огн}}, \quad (1)$$

где A − константа; $C^0_{огн}$ − величина, характеризующая положение вертикальной асимптоты в зависимости времени тушения от огнетушащей концентрации.

В соответствии с ранее выполненными исследованиями (Николаев В.М., Голиневич Г.Е., Замышевский Э.Д., Трунев А.В., Навценя В.Ю., Зайцев А.А.) величина $C^0_{огн}$ 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.

Величина $C^0_{огн}$, вычислялась методом наименьших квадратов с помощью аналитической аппроксимации (1) по экспериментальным данным, характеризующим зависимость $\tau_{туш}$ от $C_{огн}$. В частности, для данных, приведенных на рисунке 17, величина $C^0_{огн}$ составляет 17 % (об.).

Заметим, что при использовании критерия времени тушения 10 ± 2 с, регламентированного стандартами ГОСТ Р 53280.3-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 3. Газовые огнетушащие вещества. Общие технические требования. Методы испытаний» и NFPA 2001 «Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems. 2008. Edition», величина минимальной огнетушащей концентрации составляла бы около

45 % (об.). Это говорит о нецелесообразности в будущем использования указанного выше критерия для определения минимальных огнетушащих концентраций, так как это может привести к существенному завышению определяемой величины.

Результаты экспериментального определения зависимости огнетушащей концентрации исследованных фторированных флегматизаторов при их подаче в воздух от их содержания в смеси горючее (метан, водород) – флегматизатор представлены на рисунках 18, 19.

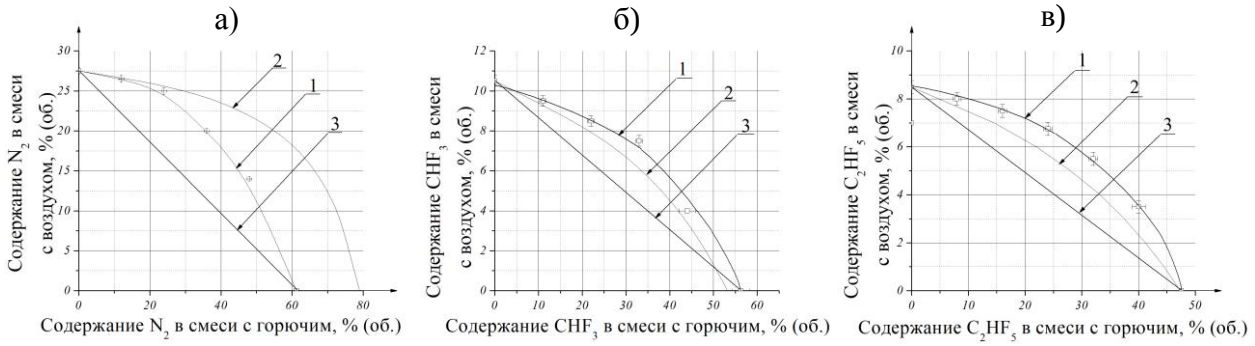

Рисунок 18 – Зависимость предельной концентрации флегматизатора а) азота, б) трифторметана, в) пентафторэтана, подаваемого с воздухом, от его содержания в смеси с метаном: *1* – эксперимент; *2* – расчет по формуле (2); *3* – расчет по правилу Ле- Шателье

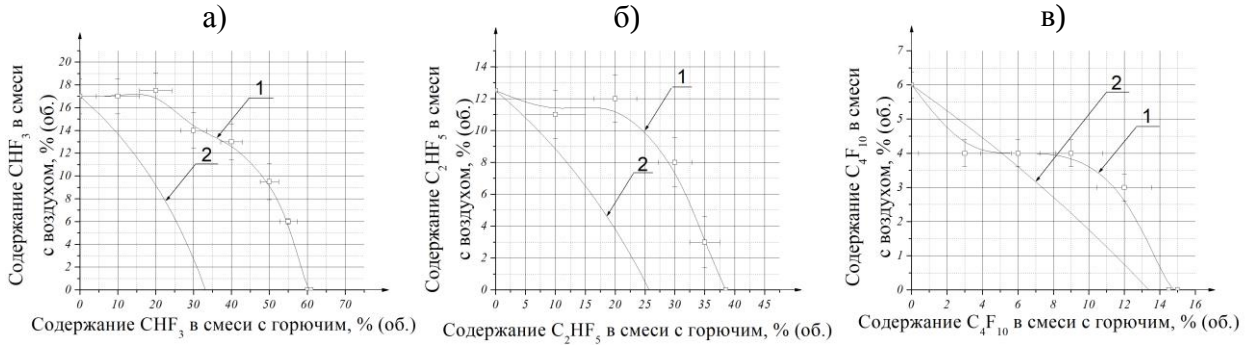

Рисунок 19 – Зависимость огнетушащей концентрации фторированного углеводорода а) трифторметана, б) пентафторэтана, в) перфторбутана, подаваемого с воздухом, от его содержания в смеси с водородом: *1* – эксперимент; *2* – расчет по формуле (2)

Обращает на себя внимание существенное превышение предельным содержанием флегматизирующего газа в смеси с водородом величины, рассчитанной аналитически по обобщенному правилу Ле- Шателье (формула (2)), которое с меньшей погрешностью описывает экспериментальные данные для факела метана в воздухе с добавками тех же фторированных агентов.

Взаимосвязь между концентрациями флегматизатора, подаваемого одновременно с горючим $C^{Г}$ и воздухом $C^{В}$ на пределе гашения диффузионного пламени получена аналитически в рамках настоящей работы и представлена ниже:

$$C^{\text{Г}} = 4{,}84\beta\left[\frac{C^{\text{В}}_{\text{ОГН}}}{1-(C^{\text{В}}_{\text{ОГН}}/100)} - \frac{C^{\text{В}}}{(1-(C^{\text{В}}/100)}\right] \Big/ \left(1+4{,}84\beta\left[\frac{C^{\text{В}}_{\text{ОГН}}}{100-C^{\text{В}}_{\text{ОГН}}} - \frac{C^{\text{В}}}{100-C^{\text{В}}}\right]\right), \qquad (2)$$

где $C^{\text{В}}_{\text{ОГН}}$ − огнетушащая концентрация флегматизатора при подаче его только в воздух, % (об.); β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания горючего до CO_2 и H_2O; $C^{\text{В}}$ – концентрация флегматизатора при его подаче в горючее, % (об.).

Существенное превышение предельным содержанием флегматизирующего газа в смеси с водородом величины, рассчитанной аналитически по обобщенному правилу Ле- Шателье (формула (2)), вероятно, обусловлено тем, что 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 19 а)).

В отсутствии регенерации ингибитора достаточно высокая ингибирующая эффективность фторзамещенных углеводородов обусловлена как реакциями самих агентов, так и молекул и радикалов, образующихся в процессе этих реакций, с радикалами H, O и OH. 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 H, O и OH), и тем выше ингибирующая эффективность агента. Указанный вывод получен ранее другими исследователями (С.Н. Копылов, V.I. Babushok) и подтверждается полученными в настоящей работе (главы 3-6) экспериментальными данными.

Для качественного объяснения существенного превышения величин огнетушащих концентраций при подаче фторированного агента в поток горючего могут быть рассмотрены реакции фторированных углеводородов с горючими газами. Эти реакции сопровождаются значительными тепловыми эффектами, что может качественно объяснить описанное выше поведение огнетушащих концентраций.

Седьмая глава посвящена разработке и апробации методики оценки искробезопасности конструкционных материалов.

Принципиальная схема экспериментальной установки, реализующей предложенную методику, приведена на рисунке 20. 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 21, 22 представлены типичные зависимости вероятности зажигания от концентрации горючего газа в воздухе для водорода и метана.

Как следует из рисунка 21, максимальная вероятность зажигания реализуется для бедных водородовоздушных смесей в соответствии с литературными данными.

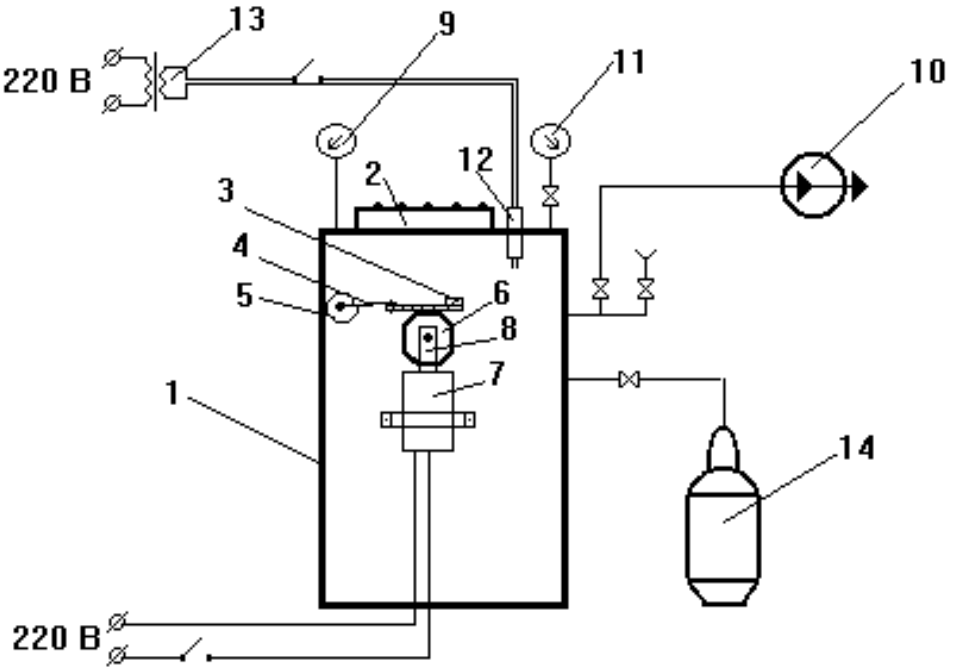

Рисунок 20 – Принципиальная схема установки по исследованию искробезопасности конструкционных материалов:
1 – реакционный сосуд; *2* – прозрачная крышка; *3* – исследуемый образец; *4* – держатель; *5* – прижимной механизм; *6* – диск; *7* – электродвигатель; *8* – передаточный механизм; *9* – манометр; *10* – вакуумный насос; *11* – вакуумметр; *12* – свеча зажигания; *13* – понижающий трансформатор; *14* – баллон с горючим газом

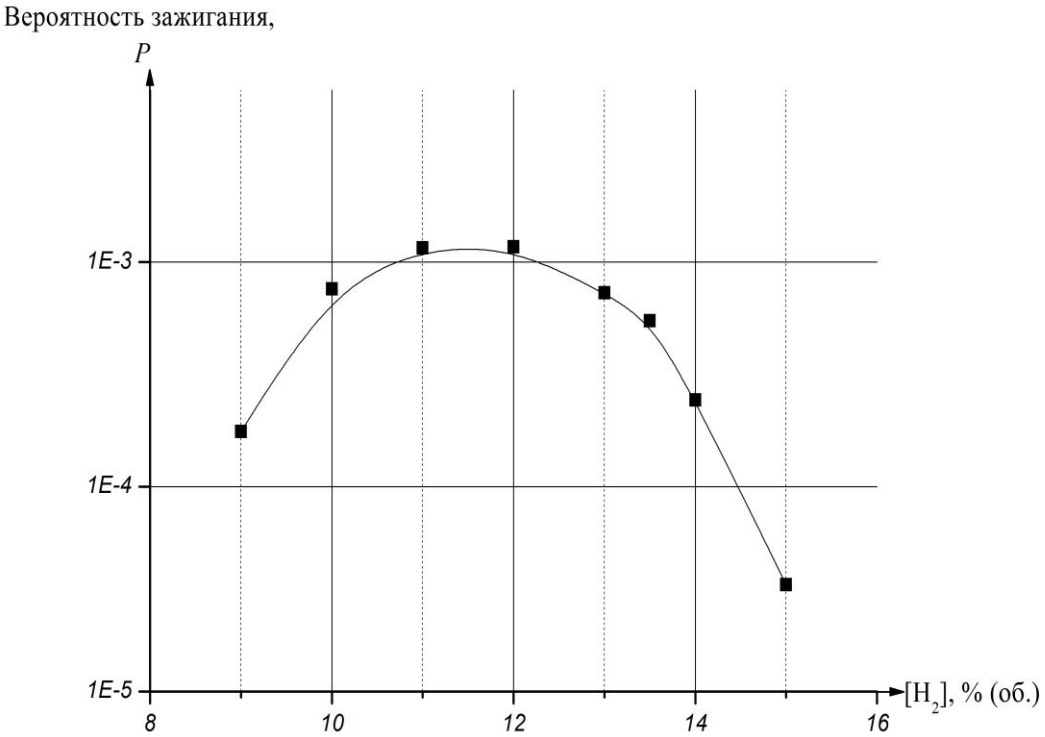

Рисунок 21 – Зависимость вероятности зажигания водородовоздушных смесей от концентрации H_2 в воздухе при соударениях образцов из малоуглеродистой стали и высокоуглеродистой термообработанной стали

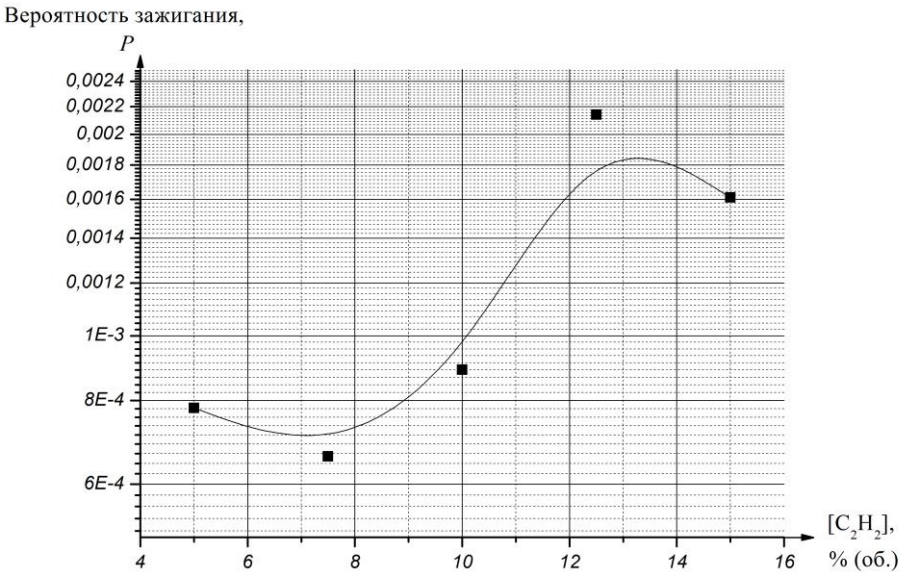

Рисунок 22 – Зависимость вероятности зажигания ацетиленовоздушных смесей от концентрации ацетилена в воздухе при соударениях образцов из малоуглеродистой стали

Интересной особенностью обладают экспериментальные данные для ацетилена, для которого максимальная вероятность зажигания реализуется не для бедных, а для богатых смесей. Данная особенность обусловлена, вероятно, склонностью ацетиленовых пламен к сажеобразованию и кинетикой этого процесса, существенно отличающегося от химической кинетики горения водорода и других углеводородов.

Путем проведенного анализа экспериментальных данных выявлено, что в качестве величины вероятности зажигания, условно разделяющей искробезопасные и неискробезопасные материалы, может быть выбрана величина 10^{-4}.

Восьмая глава посвящена теоретическому исследованию особенностей процессов воспламенения и горения газовых сред сложного состава в целях лучшего понимания особенности этих явлений для обоснованного применения способов снижения пожаровзрывоопасности технологических сред производственных процессов нефтегазовой отрасли.

Ранее в работах В.В. Азатяна показано, что существенно более низкий уровень пожаровзрывоопасности смесей газов и паров органических соединений с воздухом по сравнению с водородовоздушными смесями (существенно более узкая концентрационная область распространения пламени, значительно более низкая нормальная скорость и т. д.) обусловлен эффектами самоингибирования в процессе распространения пламени. Суть данного эффекта заключается в ингибировании реакций активных центров H, OH, O с молекулами O_2, CO, H_2 во фронте пламени в основном путем конкуренции реакции:

$$H + O_2 = OH + O$$

с процессами:

$$H + RH = H_2 + R,$$

в котором в качестве RH могут выступать как молекулы исходного горючего, так и его промежуточные продукты превращения во фронте пламени. Константы скорости процессов $H + RH = H_2 + R$, как правило, значительно выше константы скорости реакции $H + O_2 = OH + O$, чем и обусловлено ингибирование горения, поскольку реакция разветвления посредством радикала R:

$$R + O_2 = RO + O$$

не играет существенной роли вследствие малого значения ее константы скорости.

В настоящей работе проводится исследование проявления указанного эффекта путем сравнительного анализа опубликованных в литературе данных по кривым флегматизации CH_4 – воздух – разбавитель (наличие эффекта самоингибирования) и H_2 – воздух – разбавитель (отсутствие эффекта самоингибирования) для разбавителей различной химической природы, как обладающих, так и не обладающих ингибирующим действием. Анализ проводился для верхних ветвей кривых флегматизации, поскольку для них в случае метана характерны существенно более широкая номенклатура и более высокие концентрации продуктов неполного превращения углеводородного горючего во фронте пламени, которые в соответствии с описанными выше теоретическими представлениями играют роль ингибирующего компонента.

В ходе исследований вычисляли критические значения концентрации кислорода $C_{O_2}^{кр}$ и коэффициента избытка горючего $\phi_{кр}$ для верхнепредельных смесей в зависимости от относительной концентрации флегматизатора C_{rel} (здесь и далее под относительной концентрацией флегматизатора понимается содержание в исследуемой смеси, отнесенное к концентрации в точке флегматизации).

Типичные результаты расчета значений $C_{O_2}^{кр}$ и $\phi_{кр}$ для метана и водорода в зависимости от величины C_{rel} представлены на рисунках 23, 24 для случаев химически активных соединений.

Данные, представленные на рисунке 23а, говорят о парадоксальном на первый взгляд факте – при добавлении в богатую смесь метана с воздухом разбавителя ее способность к распространению пламени, характеризуемая минимальной критической концентрацией кислорода, может возрастать ($C_{O_2}^{кр}$ падает). Качественное объяснение этого факта состоит в том, что часть горючего (так называемого «самоингибитора») замещается «внешним» галоидсодержащим ингибитором.

Если ингибирующая эффективность «внешнего» агента оказывается выше, чем метана, величина $C_{O_2}^{кр}$ растет с повышением C_{rel} (случай C_2F_5I). Для остальных галоидсодержащих флегматизаторов величина $C_{O_2}^{кр}$ монотонно падает.

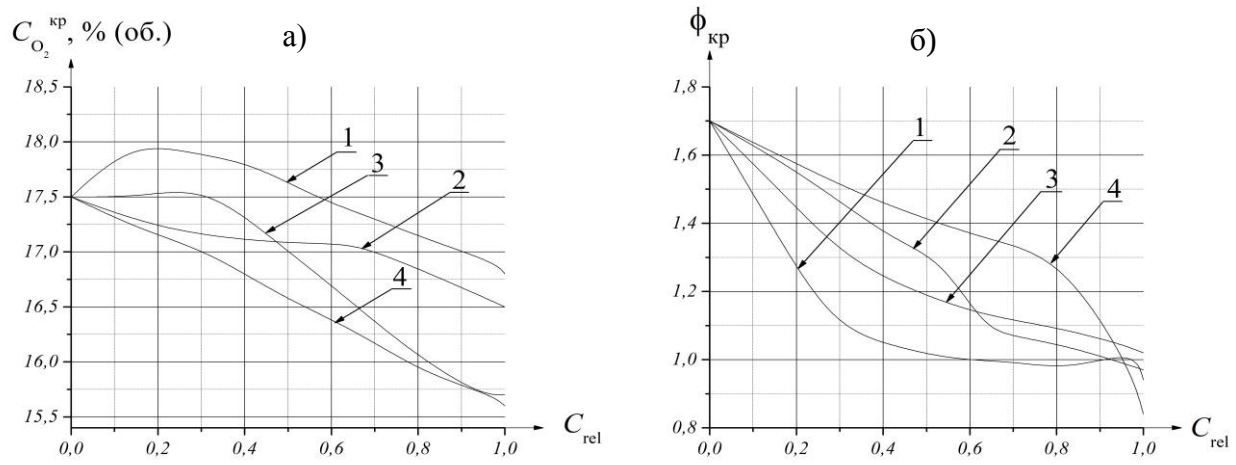

Рисунок 23 – Типичные результаты расчета значений а) $C_{O_2}^{кр}$ и б) $\phi_{кр}$ для метана в зависимости от C_{rel}: *1* – C_2F_5I; *2* – C_3F_7H; *3* – C_4F_{10}; *4* – C_4F_8

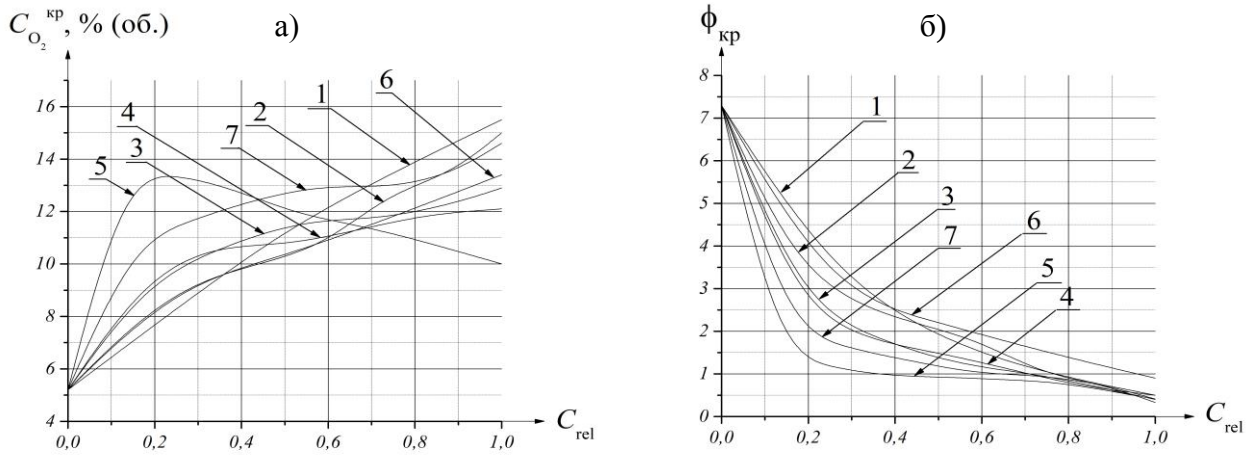

Рисунок 24 – Типичные результаты расчета значений а) $C_{O_2}^{кр}$ и б) $\phi_{кр}$ для водорода в зависимости от C_{rel}: *1* – C_2HF_5; *2* – CF_2ClH; *3* – C_2F_5Cl; *4* – CHF_3; *5* – C_2F_5I; *6* – C_4F_{10}; *7* – C_3F_7H

Причиной этого является тот факт, что «самоингибитор» (избыточное горючее CH_4) оказывается более эффективным, чем «внешние» ингибиторы. В случае горения водородовоздушных смесей эффект самоингибирования отсутствует. Поэтому при флегматизации водородовоздушных смесей галоидсодержащими ингибиторами величина $C_{O_2}^{кр}$ существенно возрастает с увеличением C_{rel} (рисунок 24а), что значительно отличается от соответствующей зависимости для метана (рисунок 23а).

Проанализированы условия применения известного правила Ле- Шателье для пределов горения для следующих случаев:

- 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.

Выявлены условия, при которых получившиеся аналитические соотношения должны выполняться с удовлетворительной точностью. Такие условия на практике в полной мере реализуются далеко не всегда, что является одной из важнейших причин наблюдаемых в экспериментах различных авторов отклонений от эмпирического правила Ле- Шателье.

Путем численного моделирования распространения плоского ламинарного пламени с детальным учетом химической кинетики и процессов переноса изучено влияние добавок различной химической природы на нормальную скорость горения водорода S_u в воздухе. В качестве добавок рассмотрены метан, азот, диоксид углерода, водяной пар. Типичные результаты расчетов для случая метана, обладающего ингибирующим действием по отношению к водородовоздушному пламени, представлены на рисунке 25 для безразмерной нормальной скорости горения S_u/S_{u0} и безразмерной температуры пламени T_{max}/T_{max0} (S_{u0} и T_{max0} – нормальная скорость горения и температура пламени для смесей без метана).

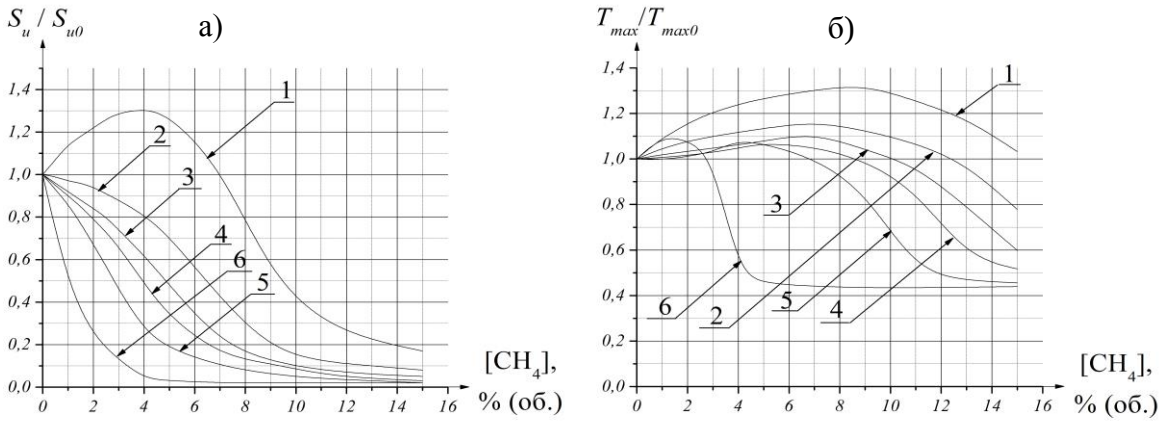

Рисунок 25 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения а) и безразмерной температуры пламени б) от концентрации добавок метана [CH_4] для значений коэффициента избытка горючего водородовоздушной смеси: ϕ = 0,4 (*1*), 0,6 (*2*), 0,8 (*3*), 1,0 (*4*), 1,4 (*5*), 3,0 (*6*)

Из рисунка 25а видно, что для всех изученных водородовоздушных смесей (за исключением очень бедной смеси с коэффициентом избытка горючего ϕ = 0,4) наблюдается монотонное снижение нормальной скорости горения с ростом содержания добавки метана, несмотря на то, что для всех рассмотренных смесей имеет место максимум температуры пламени (рисунок 25б).

Тем самым имеет место снижение нормальной скорости горения при одновременном росте температуры пламени. Вероятная причина указанного эффекта состоит в особенностях химической кинетики горения газовоздушных смесей, а именно – в разветвленно-цепном характере процесса. Как следствие этого, максимальные по фронту пламени скорости брутто-реакции и тепловыделения реализуются при температурах, существенно меньших максимальной температуры во фронте пламени.

Проведено численное моделирование процесса самовоспламенения водородовоздушных смесей с наличием флегматизаторов различной химической природы. Проанализирована зависимость температуры и концентраций радикалов H, OH и O от времени в течение периода индукции самовоспламенения (то есть до момента начала резкого роста температуры). Выявлено, 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. 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).

Путем численного моделирования изучено влияние модельного ингибитора – бромистого водорода HBr – на нормальную скорость горения смесей водорода и метана с воздухом, закисью азота и азотокислородной смесью с концентрацией O_2 33 % (об.), то есть с тем же относительным содержанием атомов кислорода, что и в закиси азота (рисунок 26).

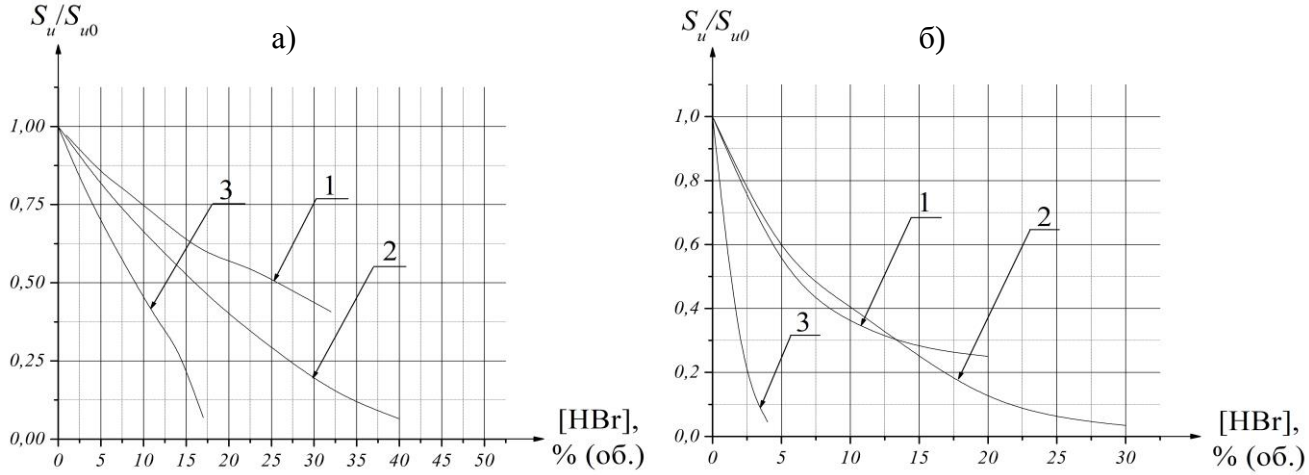

Рисунок 26 – Зависимость безразмерной нормальной скорости горения S_u/S_{u0} смесей вида водород – окислительная среда – бромистый водород от содержания бромистого водорода:
а) H_2 – N_2O – HBr (концентрация H_2 10 (*1*), 40 (*2*) и 60 (*3*) % (об.));
б) H_2 – (67 % N_2 – 33 % O_2) – HBr (концентрация H_2 10 (*1*), 40 (*2*) и 80 (*3*) % (об.))

Выявлено, что бромистый водород при горении водорода и метана в закиси азота имеет более низкую ингибирующую эффективность, чем в случае горения в воздухе и азотокислородной смеси, содержащей 33 % (об.) кислорода.

Для анализа причин низкой эффективности бромистого водорода по отношению к пламенам CH_4 – N_2O и H_2 – N_2O рассмотрены результаты исследований реакционного механизма горения водорода в закиси азота, выполненных Balakhnine V.P., Vandooren J., Van Tiggelen P.J., где пламя H_2 – N_2O изучено экспериментально при его стабилизации на круглой горелке. Выделены две реакционные зоны:

1) низкотемпературная (не имеет свечения в видимой части спектра) с температурой до 1700К, в которой реализуются реакции $H_2 + OH = H_2O + H$, $H_2 + O = OH + H$, $H + O_2 = OH + O$, $H + N_2O = N_2 + OH$;

2) высокотемпературная (отличается желтым свечением), в которой происходит мономолекулярный распад закиси азота $N_2O = N_2 + O$ с дальнейшим образованием O_2 и NO.

Молекулы O_2 и атомы O диффундируют из высокотемпературной зоны превращения закиси азота в низкотемпературную зону окисления H_2 и там расходуются в реакциях, типичных для горения водорода в воздухе. Именно эти реакции ингибируются бромистым водородом.

Единственным существенным отличием является наличие в низкотемпературной зоне молекул N_2O, обусловливающих протекание дополнительного (по отношению к горению в воздухе) процесса продолжения цепей:

$$H + N_2O = N_2 + OH,$$

конкурирующего с реакцией

$$H + O_2 + M = HO_2 + M,$$

приводящей с определенной вероятностью к обрыву цепей. Вероятно, этим и вызвана более низкая ингибирующая способность HBr при горении в закиси азота.

Проанализированы имеющиеся в литературе данные по величинам нормальной скорости горения смесей горючих газов и паров с воздухом в присутствии флегматизаторов вблизи концентрационных пределов распространения пламени. Рассмотрены особенности химической кинетики горения органических соединений в воздухе. Исходя из проделанного, 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.

Проведен анализ различных представлений о природе концентрационных пределов распространения пламени в газовых смесях, в которых горение обусловлено протеканием разветвленных цепных реакций. Отмечено, что наиболее распространенными являются тепловая и цепная теории пределов. Выявлены достоинства и недостатки обеих теорий. Показано, что тепловая теория не в состоянии объяснить ряд наблюдаемых в эксперименте явлений (например, ингибирование малыми добавками). Цепная теория в ее классическом виде не в состоянии объяснить ненулевые значения нормальной скорости горения на пределах. Предложена концепция природы пределов, согласно которой, причиной существования пределов являются теплопотери из фронта пламени, а величины пределов, в основном, определяются конкуренцией процессов разветвления и обрыва реакционных цепей во фронте пламени.

Проведена оценка влияния водородсодержащих добавок на концентрационные пределы распространения пламени в смесях фторированных и хлорированных углеводородов с высоким содержанием атомов F и Cl в молекуле с воздухом. Ранее, в исследованиях Coffee R.D., Vogel P.C., Wheeler J.J. 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. Теоретически изучено влияние добавок органических горючих веществ на пределы воспламенения фтор- и хлорсодержащих соединений с большим содержанием галогенов в молекуле.

Известно, что окисление CO – разветвленный цепной процесс, причем 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 CO в зоне реакции необходимо располагать сведениями о составе продуктов сгорания в ней. При горении веществ, состоящих из атомов C, H, O, 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 CO, CO_2, H_2O, H_2 (бедные смеси) или CO, CO_2, H_2O, H_2, C_2H_2 (богатые смеси). При горении фтор- и хлорсодержащих соединений в зоне реакции дополнительно присутствуют HF, CF_4, HCl, CCl_4 в зависимости от содержания атомов галогенов в молекуле горючего. Далее для простоты будем рассматривать лишь горение нижнепредельных смесей, где имеется избыток кислорода.

Известная кинетическая схема окисления CO может быть представлена в виде:

$OH+CO \rightarrow CO_2+H$, (I)

$H+O_2 \rightarrow OH+O$, (II)

$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$, (VII)

$H+H_2O \rightarrow OH+OH$, (VIII)

$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$, (III) $O+H_2O \rightarrow H_2+O_2$, (IX)

$O+H_2 \rightarrow OH+H$, (IV) $H+HO_2 \rightarrow H_2O+O$, (X)

$O+H_2O \rightarrow OH+OH$, (V) $O+HO_2 \rightarrow OH+O_2$, (XI)

$H+O_2+M \rightarrow H_2O+M$ (VI) $OH+H_2O \rightarrow H_2O+O_2$. (XII)

Анализ данной кинетической схемы окисления CO методом квазистационарных концентраций показал, что условие перехода разветвленного цепного процесса окисления CO в неизотермический цепной взрыв может быть описано приближенным выражением:

$$k_2 \Big/ \left(1+\frac{k_7[O_2][M]}{k_4[H_2]+k_5[H_2O]}\right) \geq k_6[M]-\frac{k_9}{k_8+k_9+k_{10}}\ , \qquad (3)$$

где k_i – константы скоростей соответствующих реакций.

Критическая температура перехода $T_{кр}$, являющаяся решением уравнения, составляет 1100 К и определяет величины нижних концентрационных пределов воспламенения (НКПР). Хорошо известно, что фтор- и хлорсодержащие соединения практически не обладают ингибирующим действием. Отсюда следует вывод, что наличие в зоне реакции молекул HF, HCl, CF_4, CCl_4 не должно существенным образом влиять на химическую кинетику окисления CO, 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 приведенным выше выражением.

Заметим, что решение приведенного выше уравнения зависит от концентрации молекул H_2 и H_2O на границе зоны реакции и предпламенной зоны. При горении галогенсодержащих соединений с большим относительным содержанием атомов F и Cl в молекуле образование H_2 и H_2O затруднено вследствие 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_2 и H_2O, которые влияют на величину критической температуры. Поскольку значение $T_{кр}$ 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.

Глава 9 посвящена расчетной оценке параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа на твердую поверхность, а также теоретическому исследованию влияния газовых и водяных завес на ограничение распространения горючих газов и паров.

Расчетная оценка параметров рассеяния проливов сжиженного природного газа (СПГ) на твердую поверхность выполнена с помощью модели вычислительной гидродинамики, реализованной в программном коде Fire Dynamic Simulator Version 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.

Масса поступившего в окружающее пространство СПГ, площадь пролива, а также скорость ветра в окружающем пространстве, определялись по данным В. Маршалла. При задании исходных данных в коде FDS 5 предполагалось, что охлажденный до температуры кипения метан поступает в окружающее пространство с интенсивностью, данные по которой заимствованы из работ Болодьяна И.А. Максимальные расстояния достижения НКПР в направлении ветра, полученные по результатам экспериментальных исследований, выполненных в рамках настоящей работы, были рассчитаны с помощью кода FDS 5, а также по формуле (4):

$$L = 7{,}8M^{0{,}4}, \qquad (4)$$

где L – расстояние, м; M – масса пролитого СПГ, кг (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительная оценка максимального расстояния достижения НКПР СПГ в направлении ветра

№ опыта	Объем пролитого продукта, м^3	Масса пролитого продукта, т	Скорость ветра, м/с	Максимальное расстояние достижения НКПР, м		
				Эксперимент	Расчет по FDS 5	Расчет по формуле (4)
1	34,0	16,0	5,4±1,8	255	300	380
2	39,4	18,5	8,4±1,2	200	350	400
3	28,4	13,4	1,8±0,3	420	275	350
4	24,2	11,4	5,7±0,7	325	250	330

Проведена расчетная оценка влияния газовых завес на предотвращение распространение аварийных утечек горючих газов и паров на примере пропана с помощью модели вычислительной гидродинамики, реализованной в программном коде FDS 5. 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 площадью 10 м² с интенсивностью 0,05 кг/(м²·с). 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. 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. Схема взаимного расположения источника истечения пропана, азотной завесы и датчиков концентрации пропана представлена на рисунке 27.

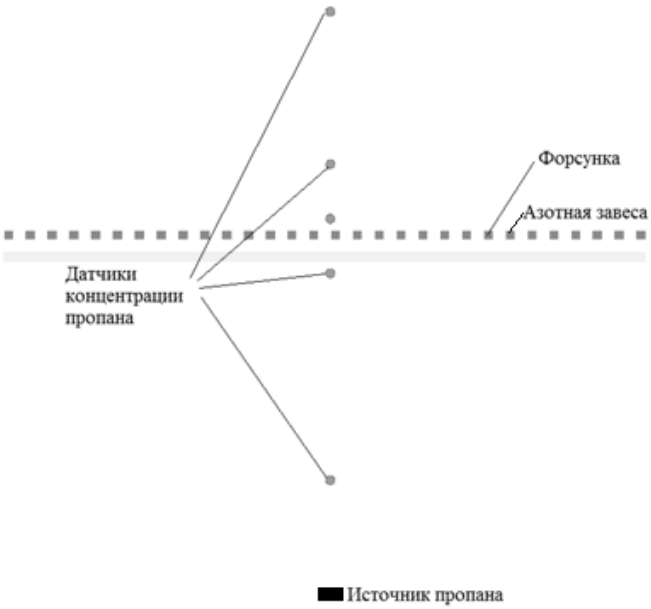

Рисунок 27 – Схема взаимного расположения источника горючего газа, азотной (водяной) завесы и датчиков концентраций горючего газа

Оказалось, что в случае пролива пропана, его концентрация, даже без завесы в месте ее расположения, не превышает НКПР, равного 2,0 % (об.).

На рисунке 28 представлены характерные результаты расчетов концентраций пропана при его истечении из отверстия.

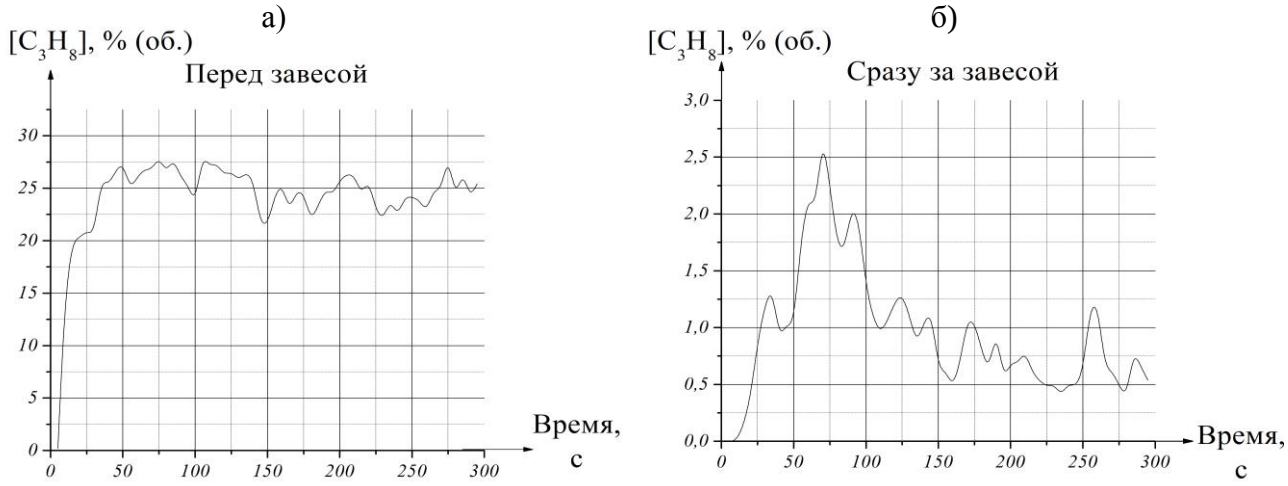

Рисунок 28 – Динамика изменения концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе азота через форсунку 0,5 кг/с:
а) перед завесой; б) непосредственно за завесой

Видно, что завеса эффективно предотвращает распространение горючего газа для указанных параметров истечения. Так, типичные концентрации пропана непосредственно перед и за завесой отличаются приблизительно на порядок (рисунки 28а и 28б).

Также была проведена расчетная оценка влияния водяной завесы на предотвращение распространения аварийных утечек горючих газов и паров. 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. Характерные результаты расчетов для случая истечения горючего газа, аналогично в случае применения газовой (азотной завесы), а также взаимного расположения источника горючего газа и завесы, представлены на рисунке 29.

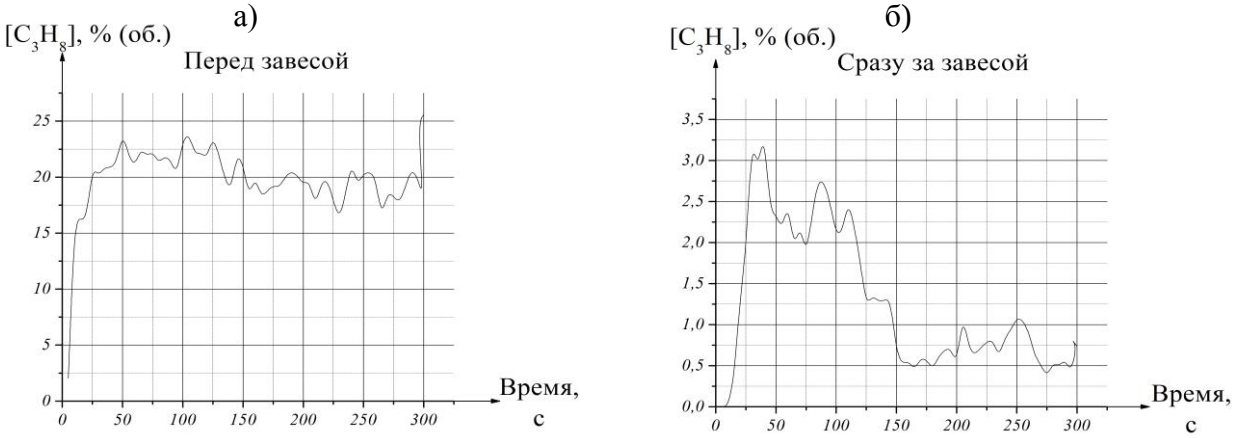

Рисунок 29 – Динамика изменения концентраций пропана в различных точках при истечении горючего газа из отверстия и расходе воды через форсунку 1,0 л/с:
а) перед завесой; б) непосредственно за завесой

На основании проведенных исследований может быть сделан вывод, что эффективность газовых и водяных завес определяется рядом факторов (расход газа или воды 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 распространен и на паровые завесы, которые принципиально не отличаются от азотных. Поэтому использование методики для расчета паровых завес в действующих нормативных документах безотносительно к виду проектной аварии, для локализации которой предназначена завеса, может привести к ошибочным результатам. Вследствие этого, при проектировании газовых, паровых и водяных завес следует четко определять вид максимальной проектной аварии, для ограничения которой применяется завеса с данными параметрами. При этом представляется целесообразным для каждого защищаемого технологического участка проводить расчеты с использованием, например, программного продукта FDS 5, апробированного в настоящей работе.

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_3H, пентафторэтан C_2F_5H, перфторбутан C_4F_{10} и ингибитор АКМ). Определены концентрационные пределы распространения пламени, а также следующие показатели пожаровзрывоопасности для смесей околопредельного и околостехиометрического состава:

- максимальное давление взрыва ΔP_{max};
- максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$;
- нормальная скорость горения S_u.

2. Обнаружен эффект двоякого (промотирующего и ингибирующего) действия фторированных углеводородов на горение околопредельных и околостехиометрических смесей горючее – флегматизатор – окислительная среда, проявляющийся в наличии максимумов в зависимостях ΔP_{max}, $(dP/dt)_{\max}$ и S_u от концентрации флегматизатора. При этом фторированные углеводороды могут проявлять как свойства дополнительного горючего (например, на нижних ветвях кривых 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 ΔP_{max} и падению $(dP/dt)_{\max}$ и S_u.

3. Получены новые экспериментальные данные по предельным концентрациям флегматизаторов (азот N_2, пентафторэтан C_2F_5H, трифторметан CF_3H) по отношению к диффузионным факелам метана и водорода при их одновременной подаче в горючее и окислитель (воздух). Найдено, что взаимосвязь указанных предельных концентраций даже качественно не описывается классическим правилом 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.

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, O) в течение периода индукции самовоспламенения, когда температура смеси практически не изменяется, на несколько порядков превышают равновесные значения, то есть 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.

Основные научные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК:

1. Шебеко, А.Ю. Исследование закономерностей поведения верхних ветвей кривых флегматизации при горении смесей «горючий газ – воздух – разбавитель» [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2005. − № 4. − С. 65−75.

2. Шебеко, А.Ю. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на эффективность ингибирования горения водорода [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2006. − № 4. − С. 65−72.

3. Азатян, В.В. Роль самоингибирования в процессах горения [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. − №4. − С. 634−639.

4. *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. − № 4. – *P*. 541−545.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. Шебеко, А.Ю. Расчетная оценка горючести газовых смесей сложного состава [Текст] / А.Ю. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2007. − № 2. − С. 91−102.

9. 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.

10. *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. − № 4 – 6. − *P*. 494–500.

11. *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. − № 4 – 6. − *P*. 486–493.

12. 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.

13. 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.

14. Азатян, В.В. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях H_2 – O_2 – N_2 – ингибитор [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 2008. − № 7. − С. 72–78.

15. 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.

16. Болодьян, И.А. Влияние ингибиторов на нормальную скорость горения богатых околопредельных водородсодержащих смесей [Текст] / И.А. Болодьян [и др.] // Журнал физической химии. – 2009. – №4. – С. 719−725.

17. *Bolod'yan, I.A. The influence of inhibitors on the normal rate of combustion of rich near-limit hydrogen-containing mixtures* [*Text*] / *I.A. Bolod'yan* [*et al.*] // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2009. – *V*. 83. – № 4. – *P*. 618−623.

18. *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.

19. 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.

20. Азатян, В.В. Численное моделирование самовоспламенения водородовоздушных смесей в присутствии флегматизаторов [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2010. – № 3. – С. 78–87.

21. 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.

22. Шебеко, А.Ю. Характеристики горения околопредельных смесей метана и закиси азота в замкнутом сосуде [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2011. – № 1. – С. 90–99.

23. 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.

24. Шебеко, А.Ю. Экспериментальное исследование влияния трифторметана на характеристики горения смесей метана с закисью азота вблизи концентрационных пределов распространения пламени [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2011. – № 3. – С. 28–35.

25. Шебеко, А.Ю. Нарушение эмпирического правила постоянства адиабатической температуры горения на пределах распространения пламени [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, А.В. Зубань // Пожарная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 61–69.

26. *Shebeko, A.Yu. An extinguishing of a hydrogen jet flame by a supply of a gaseous suppressant into fuel and oxidizer* [*Text*] / *A.Yu. Shebeko* [*et al.*] // *Science and Technology of Energetic Materials*. – 2011. – *V.* 72. – № 3. – *P.* 1–5.

27. *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.

28. 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.

29. 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.

30. 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.

31. 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.

32. 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.

33. *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.

34. Шебеко, А.Ю. Влияние фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2 – N_2O$ и $CH_4 – N_2O$ [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Химическая физика. – 2014. – № 1. – С. 37–43.

35. *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*. – 2014. – *V*. 8. – № 1. – *P*. 65−70.

36. Шебеко, А.Ю. О постоянстве нормальной скорости горения газовых смесей вблизи концентрационных пределов распространения пламени в газах [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2014. – № 1. – С. 106–110.

37. 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.

38. 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.

39. 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.

40. 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.

41. Шебеко, А.Ю. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей CH_4 – (O_2 + N_2) – фторированный углеводород [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 32–37.

42. 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.

43. 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.

44. 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.

45. *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.

46. *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. − № 6. − *P*. 991−996.

47. *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.

48. 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).

49. 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.

50. 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.

51. Шебеко, А.Ю. О влиянии органических соединений на концентрационные пределы распространения пламени галогенированных углеводородов [Текст] / А.Ю. Шебеко // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2019. – Т. 8. – № 1 (45). – С. 134–136.

52. 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.

53. Шебеко, А.Ю. Методы оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов [Текст] / А.Ю. Шебеко // Международный технико-экономический журнал. – 2018. – № 6. – С. 90–95.

Остальные публикации по теме диссертации:

54. Шебеко, А.Ю. Особенности пожарной опасности горючих газовых смесей сложного состава: монография [Текст] / А.Ю. Шебеко – М.: Изд-во Триумф, 2018. – 146 с.

55. 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.

56. *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.

57. Шебеко, А.Ю. Эффекты самоингибирования при распространении пламени в газовых смесях горючее – воздух – разбавитель [Текст] / А.Ю. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность многофункциональных и высотных зданий и сооружений. Материалы XIX научно-практической конференции. Часть 1. – М.: ВНИИПО, 2005. – С. 15−19.

58. *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*. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006. − *P*. 21−25.

59. *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.

60. *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.

61. *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.

62. 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.

63. *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.

64. *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.

65. 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.

66. *Azatyan, V.V. Dual nature of fluorinated hydrocarbons as inertization agents* [*Text*] / *V.V. Azatyan* [*et al.*] // *Nonequilibrium Phenomena: Plasma, Combustion, Atmosphere*. – М.: Torus Press, 2009. – *P*. 221–225.

67. *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.

68. 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.

69. *Shebeko, A.Yu. An Extinguishing of a Hydrogen Jet Flame by a Supply of a Gaseous Suppressant Into Fuel and Oxidizer* [*Text*] / *A.Yu. Shebeko* [*et al.*] // *Proceeding of the 8th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions*. *Volume*. – *Yokohama*, 2010. – *P*. 11.

70. *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.

71. *Shebeko, A.Yu. On inhibition and promotion of methane combustion by fluorinated hydrocarbons in oxidizers with different oxygen content* [*Text*] / *A.Yu. Shebeko* [*et al.*] // *Proceedings of the 6th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. – *University of Leeds*, 2010. – *P*. 621.

72. 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.

73. *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.

74. *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.

75. *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.

76. *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.

77. 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.

78. 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).

79. 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://alley-science.ru/domains_data/files/Journal_Dec18/8%20tom%20dekabr%20isp.pdf (дата обращения 1.04.2019).

80. 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).

81. 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).

Подписано в печать 02.07.2019. Формат 60x84/1/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № 186
Академия ГПС МЧС России. 129366, г. Москва, ул. Б. Галушкина, 4