

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

**Всероссийский ордена «Знак Почета»
научно-исследовательский институт противопожарной обороны**

На правах рукописи



Голов Николай Витальевич

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

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Шебеко Юрий Николаевич

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ И ПАРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ.....	11
1.1 Влияние флегматизаторов различной химической природы на характеристики воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах.....	11
1.2 Влияние фрикционных искр на возможность воспламенения горючих парогазовых смесей.....	30
1.3 Выбор направлений исследования.....	57
ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРЕДЕЛЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ГАЗОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ.....	60
2.1 Краткий анализ существующих методов определения характеристик горения парогазовых смесей.....	60
2.2 Методика определения характеристик горения горючих газовых смесей сложного состава.....	76
2.3 Оценка погрешностей измерений.....	80
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ИСКРОБЕЗОПАСНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	90
3.1 Анализ нормативных документов, регламентирующих требования пожарной безопасности к методам испытаний конструкционных материалов на искробезопасность.....	90
3.2 Основные положения методики испытаний конструкционных материалов на искробезопасность.....	95

3.3 Результаты экспериментальных исследований по зажиганию парогазовых смесей искрами удара и трения.....	99
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ОКОЛОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И МЕТАНА В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ.....	109
4.1 Определение характеристик горения оклостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде.....	109
4.2 Определение характеристик горения оклостехиометрических смесей вида $H_2 - (O_2 + N_2)$ –фторированный углеводород в замкнутом сосуде.....	118
4.3 Определение характеристик горения оклостехиометрических смесей вида $CH_4 - (O_2 + N_2)$ –фторированный углеводород в замкнутом сосуде.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
Приложение А АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.....	153

ВВЕДЕНИЕ

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

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

нефтегазодобывающих платформ, внутри которых могут быть взрывопожароопасные помещения, устройство в которых легкобрасываемых конструкций невозможно в силу компактной компоновки платформ.

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

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

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

Степень разработанности темы исследования. Нельзя сказать, что указанным выше вопросам отечественные и зарубежные исследователи уделяли мало внимания (подробнее см. главу 1 настоящей работы). Здесь уместно упомянуть работы таких отечественных и зарубежных ученых, как В.В. Азатяна, А.Н. Баратова, А.Я. Корольченко, И.А. Болодьяна, И.Р. Бегишева,

С.М. Фролова, О.П. Коробейничева, А.И. Карпова, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко, А.А. Комарова, В.С. Кравченко, И.И. Стрижевского, С.С. Гескина, *Y. Warhatz, A. Hamins, V. Babushok, H. Ohtani, A. Takahashi, C. Proust, T. Komou, F. Powell, A. Rogers* и др. Однако, в силу сказанного выше, ряд вопросов, связанных с флегматизацией оклостехиометрических парогазовых смесей при наличии в окислительной среде повышенной или пониженной концентрации кислорода, а также особенностями зажигания парогазовых смесей фрикционными искрами, остается по-прежнему малоисследованным.

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

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

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

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

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

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

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

зохимической промышленности, и с другой стороны, является одним из наиболее пожаровзрывоопасных продуктов нефтегазовой отрасли). В качестве фторированных флегматизаторов выбраны соединения, широко используемые на практике для газового пожаротушения.

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

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

Научная новизна работы заключается в следующем:

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в:

- выявлении двойкой роли фторированных углеводородов как промоторов и ингибиторов горения околостехиометрических газовых смесей;
- создании новой установки для оценки искробезопасности конструкционных материалов, реализующей воздействие образцов указанных материалов на горючие парогазовые смеси, как с помощью ударов, так и с помощью трения;
- обнаружении возможности реализации наиболее вероятного зажигания горючих газовых смесей искрами не для бедных, а для богатых составов;
- выявлении роли содержания кислорода в окислительной среде и вида фторированного флегматизатора на характеристики горения околостехиометрических газовых смесей.

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

Материалы диссертации реализованы при разработке:

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

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

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

Основные результаты работы доложены на:

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

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

- Международном симпозиуме по неравновесным процессам в физике и химии (г. Сочи, *NEPCAP*, 2016);
- 9-ом Международном семинаре по структуре пламени (г. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 2017);
- XXX-ой Международной научно-практической конференции «Горение и проблемы тушения пожаров» (г. Балашиха, ВНИИПО МЧС России, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ.

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

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

1.1 Влияние флегматизаторов различной химической природы на характеристики горения горючих газов и паров в различных окислительных средах

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

В работе [1] исследованы концентрационные пределы распространения пламени фторированных производных бензола (C_6H_6) в окислительных средах в виде чистого кислорода и смесей азота с кислородом. Распространение пламени изучали в вертикальной стеклянной трубе (высота $h = 30$ см, диаметр основания

$d = 2,5$ см), открытой с нижнего конца. Расстояние между электродами составляло 0,3 см. Напряжение при разряде было равно 70 кВ. Принимали, что имеет место распространение пламени, если фронт горения распространялся от нижнего торца до верхнего. Определены верхние и нижние концентрационные пределы распространения пламени фторированных производных бензола в воздухе, а также в случае окислительных сред в виде смесей кислорода с азотом. Найдено, что если число атомов фтора в соединении превышает 4, то вещество вида C_xF_x не горит в воздухе.

В работе [2] исследовано горение смесей перфторциклобутана (C_4F_8) с кислородом. Ранее было обнаружено, что C_4F_8 горит в кислороде в трубе в диапазоне концентраций от 27 до 55 %(об.). Определено, что нормальная скорость горения смеси $C_4F_8 + O_2$ имеет максимум для наибольшей термодинамически равновесной концентрации атомов фтора (F), а не в случае наибольшей адиабатической температуры горения ($T_{ад}$)

В работе [3] исследовано горение углеводородов и фторзамещенных углеводородов в смесях с трифторидом азота (NF_3) и смесью кислорода и NF_3 . Изучены продукты горения следующих смесей: 1) H – C_4H_{10} – NF_3 ; 2) H – C_4H_{10} – NF_3 – O_2 ; 3) $CH_2=CF_2$ – O_2 ; 4) C_2F_6 – O_2 – H_2 . Зажигание смесей проводили путем пережигания проволоочки длиной 10 мм. Анализ продуктов сгорания проводили с помощью масспектрометра. Найдено, что: 1) атомы F реагируют с молекулой горючего преимущественно путем отрыва атомов H, давая HF; 2) связь C – F не образуется до тех пор, пока весь атомарный водород (H) не прореагирует с атомарным фтором; 3) если имеется избыточный атомарный фтор (после образования HF), то при высоких температурах порядка 2500 К образуется диоксид углерода (CO_2) молекулярный фтор (F_2), а при остывании смеси до температур порядка 1700 К весь атомарный фтор переходит в CF_4 .

В работе [4] численно исследованы зависимости нормальной скорости горения смесей вида $H_2 - O_2 - N_2$ от начального давления, температуры и концентрации кислорода (O_2) в смеси с азотом (N_2) Для расчета был использован механизм из 21 реакции, 3 из которых описывают образование оксида азота в пла-

мени NO. Проведенный расчет показал, что нормальная скорость горения (S_u) линейно зависит от максимальной по фронту пламени концентрации атомов водорода $[H]_{\max}$. Найдено, что химическое равновесие соблюдается лишь для больших температур (выше 1500 K).

В работе [5] исследован эффект положительного синергизма смеси 1,2 – тетрафтордибромэтана ($C_2F_4Br_2$) с азотом (N_2) по отношению к пламени предварительно перемешанной смеси метана с воздухом. Обнаружено, что в случае использования смеси $C_2F_4Br_2 - N_2$ вместо $C_2F_4Br_2$ резко повышается флегматизирующая эффективность 1,2 – тетрафтордибромэтана.

В работе [6] исследованы пламена смесей перфторуглеводородов с кислородом, стабилизированные на круглой горелке. Методом горелки были получены зависимости нормальной скорости горения S_u от концентрации горючего для таких веществ, как перфторэтилен (C_2F_4) и перфторбутилен (C_4F_8). Были вычислены равновесные составы продуктов сгорания и адиабатические температуры горения. Получено, что для полностью фторированных углеводородов, исследованных в настоящей работе, максимальная нормальная скорость горения ($S_{u\max}$) не коррелирует с максимальной адиабатической температурой горения ($T_{\text{ад}\max}$), однако коррелирует с максимальным значением термодинамически равновесной концентрации атомов фтора (F).

В работе [7] определены нормальные скорости горения околопредельных смесей пропана (C_3H_8) с воздухом и бромистым водородом (HBr). Эксперименты проводили в трубе диаметром 5 см. Видимую скорость распространения пламени фиксировали фотодатчиками. Посредством обработки фотографий пламени определяли нормальную скорость горения. Получено, что независимо от концентрации пропана и гидрида брома в смеси на пределе распространения пламени все смеси имеют одну и ту же видимую и нормальную скорость горения, в то время как адиабатические температуры горения существенно различны.

В работе [8] исследовано влияние малых добавок водорода на нормальную скорость горения метановоздушных и пропановоздушных пламен. Нормальные скорости горения определялись методом горелки. Получены простые эмпири-

ческие выражения для расчета нормальной скорости горения смесей вида CH_4 – воздух и C_3H_8 – воздух.

В работе [9] исследовались характеристики горения смесей оксида углерода (CO) с кислородом и углекислым газом. Эксперименты по определению таких характеристик горения, как нормальная скорость распространения пламени (S_u), максимальное давление взрыва ΔP_{\max} , максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$ проводились в сферическом реакционном сосуде диаметром $d = 140$ мм. Горючую смесь зажигали пережиганием нихромовой проволоки диаметром 0,15 мм. При этом выделялась энергия порядка 5-10 Дж. Начальное давление варьировали в диапазоне от 0,1 до 0,7 МПа.

В работе [10] определены характеристики горения в замкнутом сосуде газообразных фторированных агентов и их смесей. Получены значения таких характеристик горения, как отношение максимального давления взрыва к начальному (P_{\max}/P_0) и максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$. Опыты проводили в вертикальном цилиндре диаметром $d = 48$ мм и объемом $V = 344$ мл при начальных давлениях (P_0) 0,6 и 2,0 МПа. Начальная температура составляла $T_0 = 80$ °С. В качестве окислителя использовался воздух. Горючие смеси готовили непосредственно в реакционном сосуде по парциальным давлениям. Смеси зажигались раскаленной тканевой лентой из углеродного волокна длиной 50-60 мм и шириной 7-9 мм. Распространение пламени регистрировали по повышению давления датчиком ДД-10. В качестве горючего использовались следующие вещества: тетрафторэтилен (C_2F_4); этилен (C_2H_4); дифторэтилен ($\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$); перфторпропилен (C_3F_6); перфторэтилвиниловый эфир ($\text{CF}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{F}_3$). Получено, что наиболее опасны смеси $\text{C}_2\text{F}_4 - \text{C}_2\text{H}_4$. В таких смесях P_{\max}/P_0 может возрасти вдвое по сравнению со смесью $\text{C}_2\text{F}_4 - \text{воздух}$.

В работе [11] численно исследована ингибирующая эффективность некоторых галогенированных углеводородов. Предложен метод групповых инкрементов для оценки ингибирующей эффективности. Численными методами моделировалась динамика распространения пламени стехиометрических смесей с воздухом таких газов, как CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH при начальном давлении

$P_0 = 0,1$ МПа и начальной температуре $T_0 = 298$ К. Изучено влияние следующих ингибиторов: CF_3H , C_2HF_5 , C_2F_6 , CF_4 , CF_3Br , CF_3I . Учтены процессы диффузии, теплопроводности и детальная химическая кинетика (700 реакций между 80 частицами). Получена эмпирическая корреляция для нормальной скорости горения (S_u). Предложен параметр для оценки эффективности ингибитора (Φ), для которого найдена эмпирическая корреляция, учитывающая групповые составляющие основных промежуточных ингибирующих продуктов, которые образуются в пламени при наличии в исходной смеси указанных выше флегматизирующих агентов. Авторы, исходя из результатов расчетов, попытались выделить физическую и химическую составляющие влияния агента. Получено, что химический фактор падает с ростом концентрации ингибитора. В качестве перспективного ингибитора авторы предлагают смесь эффективного химического агента и газа с высокой мольной теплоемкостью. Состав такого ингибитора определяется концентрацией насыщения химического агента (то есть концентрацией, выше которой рост влияния ингибитора становится мал).

В работе [12] проведено численное моделирование влияния фторированных ингибиторов и инертных газов на химическую кинетику горения метана в проточном реакторе идеального смешения. Авторы [18] использовали параметры проточного реактора идеального смешения для оценки эффективности ингибирования. Найдено, что в качестве такого параметра можно использовать отношение концентраций $CO_2 / (CO + CO_2)$ в области гашения на выходе из реактора.

В работе [13] экспериментально изучено влияние ингибитора АКAM на распространение детонационной волны (ДВ) в водородовоздушной смеси в трубе диаметром $d = 83$ мм и длиной $l = 2900$ мм. Найдено, что при входе ДВ в ингибированную смесь происходит отрыв ударной волны от фронта химической реакции, то есть идет распад детонационной волны. Определена концентрационная область устойчивой ДВ при давлении $p = 0.1$ МПа в смесях с различным содержанием ингибитора АКAM.

В работе [14] изучалось влияние полностью фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях метана с воз-

духом, тетрагидрата кремния с азотом, фтора с азотом. Использовался реакционный сосуд в виде цилиндра диаметром $d = 100$ мм и длиной $l = 100$ мм. Энергия зажигания составляла около 300 Дж. Найдено, что на смеси метана с воздухом полностью фторированные углеводороды оказывают ингибирующее действие в случае богатых смесей и промотирующее для случая бедных смесей, за исключением CF_4 . Выявлено, что полностью фторированные углеводороды являются окислителем для тетрагидрата кремния, причем флегматизирующая концентрация азота для такого рода смесей составляет значительную величину (58 % (об.) в случае C_2F_6 и около 85 % (об.) для C_4F_{10} , C_6F_{14} , C_8F_{18}). Показано, что фтор является окислительной средой даже для фторированных углеводородов, причем флегматизирующая концентрация азота для таких смесей является значительной (68 % (об.) в случае C_2F_6 и порядка 90 % (об.) для C_4F_{10} , C_6F_{14} , C_8F_{18}). В отношении кривых флегматизации для смесей $\text{CH}_4 - \text{воздух} - \text{C}_m\text{F}_{2m+2}$ имеет место закономерность: чем выше m , тем ниже флегматизирующая концентрация, что обусловлено в определенной степени влиянием мольной теплоемкости флегматизатора. Однако C_4F_{10} имеет мольную теплоемкость на 80 % выше, чем C_2F_6 , а его флегматизирующая концентрация меньше лишь на 20 %, то есть существенен не только тепловой, но и химический фактор.

В работе [15] экспериментально определялись концентрационные пределы распространения пламени смесей метан – воздух – фторированные углеводороды (НFC), а также изучена зависимость максимального давления взрыва (ΔP_{\max}) метановоздушных смесей в замкнутом сосуде от содержания НFC в них.

Реакционный сосуд представлял собой вертикальный цилиндр из нержавеющей стали диаметром $d = 100$ мм и высотой $h = 100$ мм. Зажигание смесей производили с помощью электрической искры на расстоянии 50 мм от нижнего днища. Давление регистрировалось датчиком давления с подачей сигнала на цифровой осциллограф. Смеси задавали по парциальным давлениям в предварительно отвакуумированном смесителе. Энергия зажигания составляла приблизительно 300 Дж. В качестве горючего использовали CH_4 , в качестве флегматизаторов: CHF_3 , C_3HF_7 , C_4F_{10} , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CF_3Br . Окислитель – воздух.

Получено, что нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) метана снижается при добавке CHF_3 . Качественно аналогичный эффект наблюдали для C_3F_8 , C_4F_{10} , CH_2F_2 и $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$. На зависимости максимального давления взрыва (ΔP_{max}) от концентрации флегматизатора наблюдался максимум в случае CF_3H и CF_3I . Даны кривые флегматизации для C_2F_6 , C_3H_8 , C_4F_{10} , для которых флегматизирующая концентрация составляла 10-12 % (об.). Показано, что CH_2F_2 является горючим газом, имеющим НКПР около 11 % (об.).

В работе [16] был проведен поиск составов вида CO_2 (N_2) – галоидоуглеводороды (CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, CF_3I), эффективных с точки зрения флегматизации предварительно перемешанных метановоздушных пламен. Отмечено, что имеющиеся в литературе данные по МФК галоидоуглеводородов сильно занижены, так как для их определения использовались маломощные источники зажигания.

Эксперименты были проведены в сферической камере объемом 9,8 л. при комнатной температуре и атмосферном давлении. Инициирование горения проводилось в нижней части камеры на расстоянии 30-40 мм от стенки пережиганием медной проволоочки диаметром $d = 0,1$ мм и длиной 6 мм при подаче напряжения $U = 270$ В от конденсатора емкостью 10400 мкФ (выделяющаяся энергия составляла примерно 100 Дж). Распространение пламени регистрировалось датчиком давления ДД-10. Критерием распространения пламени являлось повышение давления на 20 кПа. Изучали составные флегматизаторы – смеси CO_2 (N_2) и CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ или CF_3I – по отношению к горению метановоздушных смесей.

Получено, что МФК составов CO_2 – ингибитор по отношению к горению метановоздушных смесей резко падает при увеличении концентрации ингибитора в составе до 16 % (об.) в случае $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и 18 % (об.) в случае CF_3Br , и остается далее остается практически постоянной.

Опыты с составом N_2 – CF_3I проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в стеклянном вертикальном цилиндре диаметром $d = 80$ мм высотой $h = 240$ мм. Для предотвращения разрушения реакционного сосуда от избыточного давления, развиваемого при горении, дно сосуда оставалось

открытым. Зажигание проводилось с помощью раскаленной спирали из молибденовой проволоки диаметром $d_{\text{пр}} = 0,2$ мм и ее длиной $l_{\text{пр}} = 142$ мм, диаметр спирали $d_{\text{сп}} = 3$ мм, длина шага спирали $l_{\text{сп}} = 10-80$ мм. Разогрев спирали осуществлялся с помощью подачи напряжения $U = 230$ В через конденсатор емкостью $C = 1400$ мкФ. Расчетная температура спирали составляла $T = 2400$ °С. Распространение пламени регистрировали визуально.

Получено, что МФК состава $\text{N}_2 - \text{CF}_3\text{I}$ по отношению к горению метановоздушных смесей резко падает от 40 до 15 %(об.) при увеличении концентрации ингибитора в составе до 16 %(об.), а затем наблюдается рост МФК до 50 %(об.). Наблюдаемый эффект объяснен участием CF_3I в горении с дополнительным тепловыделением.

Определена концентрационная область распространения пламени в смесях вида $\text{CH}_4 - \text{CF}_3\text{I} - \text{воздух}$. В зависимости верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) от содержания CF_3I в смеси наблюдается максимум при концентрации $[\text{CF}_3\text{I}] = 18\%$ (об.), при этом концентрация CH_4 на пределе составляет $[\text{CH}_4] = 33$ %(об.). Получено, что CF_3I горит в воздухе, причем его нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени составляют соответственно: $S_{\text{НКПР}} = 33,5$ %(об.), $S_{\text{ВКПР}} = 61,5$ %(об.).

Максимальное давление взрыва (ΔP_{max}) и максимальную скорость нарастания давления взрыва ($(dP/dt)_{\text{max}}$) для смесей $\text{CF}_3\text{I} - \text{CH}_4 - \text{воздух}$ определяли в сосуде объемом 0,325 л (диаметр $d = 48$ мм). Зажигание производили на расстоянии 30-35 мм от нижнего торца.

Получено, что при концентрациях CF_3I менее 2 %(об.) $(dP/dt)_{\text{max}}$ резко падает, а при концентрациях CF_3I более 2 %(об.) $(dP/dt)_{\text{max}}$ растет, достигая максимума при $[\text{CF}_3\text{I}] = 17$ %(об.). Рост $(dP/dt)_{\text{max}}$ вызван, по-видимому, выгоранием CF_3I в избыточном по сравнению с метаном кислороде. При 17 %(об.) CF_3I происходит, вероятно, достижение стехиометрического соотношения между CH_4 , CF_3I и O_2 .

Предложено объяснение полученных эффектов на основе участия CF_3I в дополнительном тепловыделении. Представлен ряд реакций, из которого следует,

что CF_3I может выступать в качестве горючего при избытке кислорода, а также в качестве окислителя при недостатке кислорода. Для точки флегматизации при горении CH_4 в воздухе с помощью состава $\text{N}_2 - \text{CF}_3\text{I}$ ($[\text{CH}_4] = 4,1 \%$ (об.)) теплота сгорания с учетом предложенных реакций оказывается в 2 раза выше по сравнению со случаем рассмотрения CF_3I в качестве химически инертного компонента.

В работе [17] рассмотрено влияние размеров и формы реакционных сосудов на концентрационные пределы распространения пламени (КПР) в метановоздушной и пропановоздушной смеси. Тем самым решается вопрос о том, какой формы и размеров должен быть реакционный сосуд, чтобы моделировать распространение пламени по парогазовой смеси в свободном пространстве. КПР зачастую зависят от размеров и формы реакционного сосуда и мощности источника зажигания. Ранее, в ряде работ установлено, что электрическая искра и пережигаемая проволочка дают надежное зажигание околопредельных смесей.

Были проведены опыты с сосудами различных диаметров и форм. Цилиндрические сосуды перед зажиганием соединялись с атмосферой в нижней части. Сферический сосуд имеет в верхней части пластиковый фланец, который при горении в сосуде удаляется под действием продуктов горения. Все сосуды имели у днищ вольфрамовые электроды для инициирования горения электрической искрой.

Смеси задавали непосредственно в реакционных сосудах по парциальным давлениям с перемешиванием вентилятором в течение 10 мин. Распространение пламени регистрировали видеокамерой и датчиками давления. В качестве горючих газов использовались метан и пропан.

Оказалось, что максимальная концентрационная область распространения пламени для цилиндрических сосудов реализуется при $d = 5$ см и высоте h до 40 см как для CH_4 , так и для C_3H_8 . Причем чем больше диаметр, тем уже концентрационная область распространения пламени. Максимальная разница была зафиксирована для ВКПР метана и составила 2 %(об.). Для цилиндра с $d = 5$ см и $h = 150$ см была получена наименьшая концентрационная область распространения пламени.

Авторы [17] сделали вывод, что размеры сосуда ($d = 45$ см и $h = 100$ см) являются оптимальными для моделирования распространения пламени в большом объеме, так как ни стенки, ни потолок не оказывает существенного влияния на концентрационные пределы распространения пламени. За пределами концентраций (CH_4) 5,0 и 15,8 %(об.) очаг пламени, образующийся при зажигании, не способен распространяться до верха и гаснет. Перед гашением размер пламени составляет порядка 10 см, а высота его подъема над точкой зажигания 20 см. При этом повышение давления в реакционном сосуде $\Delta P \approx 0,01P_0$. Если концентрация CH_4 и C_3H_8 слегка ниже верхнего концентрационного предела или выше нижнего концентрационного предела (примерно на 0,1 %(об.)), то в этом случае $\Delta P > 0,7 P_0$.

В сферическом сосуде объемом $V = 12$ л КПР получили практически те же, что и в сосуде с $d = 45$ см и $h = 100$ см.

Практическая рекомендация для размеров цилиндрического сосуда для определения КПР: $d > 30$ см и $h > 60$ см.

В работе [18] экспериментально и аналитически изучены химическое и теплофизическое действия ингибиторов на горение газозвушных смесей.

Для определения нормальной скорости горения (S_u) использовали сферическую камеру объемом 10 л с центральным зажиганием электрической искрой. После составления смеси в предварительно отвакуумированном реакционном сосуде смесь зажигали искрой с энергией 0,1 Дж и регистрировали изменение давления датчиком ДД-10. Эксперименты проводили при начальной температуре $T = 20$ °С и начальном давлении 0,3 МПа. Нормальную скорость определяли по начальному участку кривой «давление-время». Изучали влияние добавок на S_u водородозвушных смесей. Введены переменные безразмерного давления $\pi = p/p_i$ и времени $\tau = tS_u/a$, где a – радиус сферы. Обработка результатов проводилась для значений $\pi = 1-1,2$. В расчетах нормальная скорость горения определялась как $S_u = S_{u0}\pi^\varepsilon$ (здесь: S_{u0} – нормальная скорость горения при начальной температуре и давлении; $\varepsilon = m + n - m/\gamma$ – обобщенный термокинетический показатель; m , n – температурный и барический показатели нормальной скорости горения; γ – показатель адиабаты несгоревшей смеси).

Концентрационные пределы распространения пламени определяли также в сферической камере объемом 2 л. Смеси готовили в отвакуумированной камере по парциальным давлениям. Иницирование горение производилось в центре сосуда электрической искрой с энергией 1 Дж. Распространение пламени регистрировали датчиком давления. Эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Нормальную скорость горения определяли для смесей $\text{H}_2 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{воздух}$, а КПР – для смесей вида $\text{H}_2 - \text{воздух} - \text{добавка}$ (N_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, диэтиламин, диэтиловый эфир).

Получено, что при концентрациях H_2 в смеси ($\text{H}_2 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{воздух}$) – 30, 40, 50, 60 % (об.), соответственно, и концентрации C_3H_8 до 3 % (об.), наблюдается практически линейный спад безразмерного максимального давления взрыва (P_e/P_i) в зависимости от концентрации C_3H_8 . При более высоких концентрациях C_3H_8 линейность нарушается. Нарушение линейности выражается в быстром падении P_e/P_i , обусловленном низкими S_u и, вследствие этого, высокими теплотерями.

В связи с нарушением линейности в зависимости P_e/P_i от концентрации C_3H_8 данные для нормальной скорости горения представлены для линейных участков зависимости $P_e/P_i = f([\text{C}_3\text{H}_8])$. Получено, что при концентрациях $\text{H}_2 - 20, 30, 40, 50, 60$ % (об.) наблюдается монотонный спад S_u в зависимости от концентрации C_3H_8 . Поведение S_u авторы объясняют ингибирующим действием пропана.

Получены зависимости ВКПР от концентрации различных добавок ($C_{\text{инг}}$). Зависимость ВКПР от концентрации N_2 имеет линейный характер. Для остальных добавок ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) наблюдается резкий спад ВКПР в зависимости от их концентрации. При концентрации ингибитора менее 1 % (об.) проявляется ингибирующее действие, далее зависимость ВКПР от $C_{\text{инг}}$ практически линейна. Авторы считают, что нелинейная часть кривой связана с химическим влиянием, а линейная – с теплофизическим. Предложена зависимость ВКПР (π) от концентрации добавки D : $\pi(D) = \pi_0[1 + \alpha D - \Delta(1 - \exp(-D/D_0))]$ (здесь: член

$\pi_0\alpha D$ описывает теплофизическое влияние, а член $\pi_0\Delta(1-\exp(-D/D_0))$ – химическое воздействие). Путем обобщения опубликованных экспериментальных данных по ВКПР смесей водород – воздух – ингибитор были получены значения Δ , D_0 , $\pi_0\alpha$ для различных ингибиторов. Найдено, что параметр Δ , который характеризует химическое воздействие, максимален для этилена.

Авторы предлагают путь создания эффективного флегматизатора в виде двухкомпонентной смеси, где один из компонентов имеет большое Δ и малое D , а второй имеет высокое значение α .

В работе [19] экспериментально определена минимальная энергия зажигания различных галоидуглеводородов ($C_2F_4H_2$, CF_2HCl , C_2F_5H) в смеси с воздухом при повышенных давлениях. Опыты проводили в сферическом сосуде из нержавеющей стали объемом 10 л. Зажигание осуществляли с помощью таблетки из пиротехнического состава с удельной энергией $2,3 \pm 0,2$ кДж/г. Путем экстраполяции зависимости полученных результатов по минимальным энергиям зажигания (E_{min}) смесей фторированных углеводородов с воздухом от давления на атмосферное давление были получены следующие значения E_{min} : 6,8 кДж для смеси $C_2F_4H_2$ – воздух; 1,6 кДж – для смеси CF_2HCl – воздух; 60 кДж для смеси C_2F_5H – воздух.

В работе [20] получен ряд интересных экспериментальных данных по горению органических веществ в окислительных средах на основе окислов азота (N_2O , NO). Найдено, что НКПР циклопропана (C_3H_6) в закиси азота (N_2O) составляет около 1,3 %(об.), в то время как эта же величина для случая горения в воздухе находится вблизи 2,3 %(об.). В тоже время, минимальное взрывоопасное содержание закиси азота в точке флегматизации азотом почти в 2 раза превышает аналогичную величину для кислорода при горении в воздухе. Величины нижних и верхних концентрационных пределов распространения пламени водорода при горении в N_2O составляют 3,0 и 84,0 %(об.) соответственно.

В работе [21] определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее (пропан, изобутан) – закись азота – разбавитель (азот, диоксид углерода, галогенуглеводороды). Наиболее интересным результатом

этого исследования является существенное снижение нижнего концентрационного предела распространения пламени указанных горючих газов при добавлении в смесь небольших количеств (несколько %(об.)) 1, 2-дибромтетрафторэтана ($C_2F_4Br_2$), одного из наиболее сильных ингибиторов горения органических соединений в воздухе.

В работах [22-27] выполнено экспериментальное исследование влияния ингибиторов различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени в составах вида водород – окислительная среда (смесь кислорода и азота) – флегматизатор. Изучены окислительные среды как с повышенным ($[O_2] = 25 \text{ \% (об.)}$), так и пониженным ($[O_2] = 15 \text{ \% (об.)}$) содержанием кислорода. В качестве флегматизаторов рассмотрены пентафторэтан, трифторметан, перфторбутан и ингибитор АКМ, предложенный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН и представляющий собой неопределенный углеводород.

Эксперименты проводили на установке, основу которой составлял сферический реакционный сосуд объемом $4,2 \text{ дм}^3$ (диаметр $0,2 \text{ м}$). Смеси готовили по парциальным давлений газовых компонентов непосредственно в реакционном сосуде. Зажигание осуществляли в центре электрической искрой с энергией около 1 Дж по прошествии не менее 5 минут после напуска компонентов. Давление в сосуде в процессе сгорания смеси регистрировали датчиком «Карат – ДИ» с постоянной времени 10^{-3} с с подачей сигнала на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее на компьютер. Принимали, что пламя распространяется по газовой смеси, если повышение давления в реакционном сосуде в процессе горения превышает $0,05 \text{ МПа}$. Абсолютная погрешность определения значений концентрационных пределов распространения пламени не превышала $0,5 \text{ \% (об.)}$. Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Найдено, что с изменением содержания O_2 в азотокислородной окислительной среде с $20,6$ до 15 \% (об.) минимальные флегматизирующие концентрации C_2F_5H и CF_3H падают приблизительно в $1,5$ раза, а при возрастании содержания

O_2 с 20,6 до 25 %(об.) минимальная флегматизирующая концентрация C_2F_5H увеличивается также в 1,5 раза. С уменьшением O_2 ингибирующая эффективность агента АКМ существенно возрастает. Найдено, что коэффициенты избытка горючего в точках флегматизации водорода посредством C_2F_5H , CF_3H и C_4F_{10} находятся в диапазоне от 0,35 до 0,6 – для концентраций кислорода в азотокислородной окислительной среде 15, 20,6 и 25 %(об.). Представлен качественный анализ процессов ингибирования, из которого сделан вывод о важной роли регенерации ингибитора в его влиянии на пламена.

В работах [28, 29] представлены результаты экспериментального исследования характеристик горения околопредельных богатых смесей водород – окислительная среда – флегматизатор в замкнутом сосуде при различных содержаниях кислорода в окислительной среде. Под смесью околопредельного состава в рассматриваемых работах понимаются смеси, концентрация горючего в которых при заданном содержании флегматизатора отличается от величины верхнего концентрационного предела распространения пламени не более, чем на 1 %(об.). Определены зависимости максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва от концентрации флегматизатора.

Опыты проводили на установке «Вариант», основу которой составлял сферический реактор объёмом 4,2 дм³ (диаметр 0,2 м) из нержавеющей стали, позволяющий проводить опыты с начальным давлением горючих смесей до 4 МПа и начальной температурой до 250 °С. Установка включала в себя также систему газоприготовления, обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда и подачу в него отдельных компонентов газовой смеси. В качестве источника зажигания возможно использование электрической искры и нихромовой пережигаемой проволоки. Горючим газом служил водород. В качестве флегматизаторов использовали пентафторэтан C_2F_5H , трифторэтан CF_3H , перфторбутан C_4F_{10} и ингибитор АКМ (смесь непредельных углеводородов). В качестве окислительных сред рассматривались воздух, а также азотокислородные смеси, содержащие 15 и 25 %(об.) O_2 . Смеси готовили в реакторе по парциальным давлениям следующим образом. В вакуумированный до остаточного давления

0,5 кПа реактор напускали требуемое количество горючего газа и ингибитора. При изучении горения в воздухе далее подавали воздух до атмосферного давления. При горении в азотокислородных средах с концентрацией O_2 15 и 25 %(об.) вначале подавали требуемое количество добавочного азота или кислорода соответственно, а затем воздух – до атмосферного давления. Зажигание осуществляли в центре реактора электрической искрой с энергией около 1 Дж по прошествии не менее 5 мин. после напуска компонентов. Давление в реакторе в ходе горения регистрировали датчиком «Карат – ДИ». Сигнал подавали на АЦП и далее на компьютер. Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Найдено, что в большинстве случаев наблюдался максимум в зависимостях ΔP_{\max} от концентрации флегматизатора, в то время как максимумы в зависимостях $(dP/dt)_{\max}$ от концентрации флегматизатора, имели место только для пентафторэтана (C_2F_5H). Дана качественная интерпретация полученных результатов на основе представлений об активном участии изученных флегматизаторов в химическом превращении во фронте пламени (в ряде случаев с дополнительным тепловыделением) и существовании двух кинетических режимов разветвленного цепного горения. Показано, что среди изученных флегматизаторов наиболее эффективными по отношению к горению богатых околопредельных водородсодержащих смесей являются C_4F_{10} и АКМ.

В работах [30-32] представлены результаты экспериментального определения нормальной скорости горения богатых околопредельных смесей водород – окислительная среда – флегматизатор. В качестве окислительной среды использованы смеси азота и кислорода с содержанием O_2 15, 20,6 и 25 %(об.), в качестве флегматизаторов – трифторметан (CF_3H), пентафторэтан (C_2F_5H), перфторбутан (C_4F_{10}) и ингибитор АКМ. Методика проведения экспериментальных исследований аналогична использованной в работах [28, 29], за исключением того, что полученные в результате сгорания в замкнутом сосуде кривые «давление – время» обрабатывались в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [33].

Найдено, что при введении в горючую смесь небольших добавок рассмотренных флегматизаторов величина S_u падает с 0,5 до 0,2 м/с, и при дальнейшем увеличении содержания ингибирующих агентов, меняется слабо.

Выявлено, что пентафторэтан (C_2F_5H) является агентом, способным в зависимости от своего содержания и концентрации кислорода в окислительной среде проявлять как ингибирующие, так и промотирующие свойства.

Нормальные скорости горения богатых околопредельных смесей приблизительно совпадают с данными, полученными другими исследователями (для случаев, когда S_u слабо меняется с концентрацией флегматизатора). В тоже время эмпирическое правило приблизительного постоянства нормальной скорости горения околопредельных смесей справедливо далеко не всегда, что особенно наглядно для смесей без флегматизаторов и для пентафторэтана (C_2F_5H).

В работах [34-36] путем экспериментального определения ряда характеристик горения газовых смесей метан – окислительная среда (смеси O_2 и N_2) – флегматизатор (CHF_3 , C_2HF_5 , C_4F_{10}) и последующего анализа полученных данных изучена двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов горения (проявление свойств дополнительного горючего и окислителя в зависимости от вида горючего и состава исходной смеси). Измерены концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения для околопредельных смесей метан – окислительная среда – пентафторэтан. Методики проведения экспериментальных исследований аналогичны использованным в работах [22-32]. Показано, что в случае горения бедных околопредельных смесей фторированные углеводороды проявляют свойства дополнительного горючего. Это следует из снижения содержания метана на нижних ветвях кривых флегматизации с ростом концентрации фторированного агента, а также наличия максимумов в зависимостях ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ от указанной концентрации для нижних ветвей, в случае пентафторэтана, в то время как для верхних ветвей промотирующего влияния не наблюдается. Для сравнения отмечено, что для ранее полученных экспериментальных данных для водорода

максимумы для ΔP_{\max} и $(dP/dt)_{\max}$ реализуются как раз для верхних ветвей, то есть пентафторэтан проявляет свойства дополнительного окислителя. Путем термохимических расчетов реакций превращения изученных фторированных углеводородов в качестве горючего и окислителя показано, что тепловые эффекты таких превращений могут быть значительны (150-700 кДж/моль), а соответствующие адиабатические температуры при реализации указанных превращений могут достигать 900-1800 К. Результаты работы говорят о необходимости тщательного анализа возможных эффектов промотирования при практическом применении фторированных углеводородов в качестве средств пожаротушения и взрывопреждения.

В работах [37, 38] выполнено экспериментальное исследование влияния трифторметана на концентрационные пределы распространения пламени и другие характеристики горения (нормальная скорость горения, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва) околопредельных смесей метан (CH_4) – закись азота (N_2O). Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проводились на установке и в соответствии с методиками, описанными в работах [22-32]. Найдено, что концентрационная область распространения пламени в смеси $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{CHF}_3$ оказывается заметно шире, чем в смесях $\text{CH}_4 - (\text{O}_2 - \text{N}_2) - \text{CHF}_3$ с содержанием O_2 в азотокислородной смеси до 25 %(об.). Обнаружено промотирующее влияние трифторметана на параметры S_u , ΔP_{\max} и $(dP/dt)_{\max}$, причем это влияние более ярко выражено для верхней ветви кривой флегматизации.

В работе [39] экспериментально определены характеристики горения околопредельных смесей метана и закиси азота в замкнутом сосуде такие, как концентрационные пределы распространения пламени, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения. Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проводились на установке и в соответствии с методиками, описанными в работах [22-32]. Найдено, что НКПР метана составляет 2 %(об.), что существенно ниже чем в воздухе (5 %(об.)). Вероятной причиной этого является экзотермический

распад избыточной закиси азота во фронте пламени. ВКПР метана составляет 48 %(об.), что значительно выше, чем в воздухе (15 %(об.)). Данный факт обусловлен заметно более высоким содержанием кислорода в окислителе в случае N_2O (33 % по относительному содержанию атомов кислорода) по сравнению с воздухом (20,6 % по относительному содержанию атомов кислорода). Путем численного моделирования процесса распространения плоского пламени в смесях CH_4-N_2O и H_2-N_2O с детальным учетом химической кинетики и процессов переноса рассчитаны величины нормальной скорости горения указанных составов для различных концентраций горючего в смеси. Результаты расчетов для околопредельных смесей (CH_4-N_2O) согласуются с экспериментальными данными.

В работе [40] выполнено экспериментальное исследование влияния пентафторэтана и перфторбутана на концентрационные пределы распространения пламени и другие характеристики горения (максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения) околопредельных смесей метан – закись азота. Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проводились на установке и в соответствии с методиками, описанными в работах [22-32]. Найдено, что концентрационные области распространения пламени в смесях $CH_4 - N_2O -$ фторированный углеводород (C_2HF_5 , C_4F_{10}) оказываются заметно шире, чем в смесях $CH_4 - (O_2 - N_2) -$ фторированный углеводород с содержанием O_2 в азотокислородной окислительной среде до 25 %(об.). При этом с увеличением молекулы фторированного углеводорода в ряду $CHF_3 - C_2HF_5 - C_4F_{10}$ минимальная флегматизирующая концентрация уменьшается. Обнаружено промотирующее влияние фторированных углеводородов на горение околопредельных смесей, проявляющееся в росте ΔP_{max} , $(dP/dt)_{max}$, S_u с увеличением содержания CHF_3 , C_2HF_5 или C_4F_{10} в смеси в определенном диапазоне концентраций фторированных углеводородов.

В работе [41] проведены экспериментальные исследования влияния фторированных углеводородов (CHF_3 , C_2HF_5 , C_4F_{10}) на горение околопредельных смесей $H_2 - N_2O$, которые позволили определить концентрационные пределы

распространения пламени в смесях $\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O} -$ фторированный углеводород, а также максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения для указанных выше смесей околопредельного состава. Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проводились на установке и в соответствии с методиками, описанными в работах [22-32]. Получены низкие значения концентраций водорода на нижних ветвях кривых флегматизации (1 %(об.)), а также максимумы в зависимостях ΔP_{\max} от концентрации фторированного углеводорода. Изучены особенности зависимостей «давление – время» вблизи момента инициирования горения электрической искрой, обусловленные формированием самораспространяющегося фронта пламени.

В работах [42–45] проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени в смесях горючий газ (метан, водород) – закись азота – фторированный углеводород (трифтометан (CHF_3), пентафторэтан (C_2HF_5), перфторбутан (C_4F_{10})). Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проводились на установке, описанной в работах [22–32]. Обнаружены существенно более низкие по сравнению с горением в воздухе значения нижних концентрационных пределов распространения пламени и заметно более высокие величины верхних концентрационных пределов. Составы смесей в точках флегматизации (мыс концентрационного полуострова распространения пламени) характеризуются низкими значениями коэффициента избытка горючего φ (в большинстве случаев $\varphi < 0,1$), в то время как для случая горения в воздухе и азотокислородной среде с содержанием O_2 в 25 %(об.) величины φ , как правило, превышают 0,5. Установлено, что флегматизирующие концентрации фторированных углеводородов при горении метана и водорода в закиси азота имеют близкие значения, в отличие от горения в окислительных средах, состоящих из азота и кислорода.

В работе [46] путем численного моделирования распространения плоского пламени с детальным учетом химической кинетики и процессов переноса изучено влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения водорода

и метана с воздухом, закисью азота и азотокислородной смесью с содержанием O_2 33 % (об.). Найдено, что бедные метановоздушные смеси ингибируются более эффективно, чем богатые, в то время как для водородовоздушных смесей, наблюдается обратная тенденция. Выявлена существенно более низкая ингибирующая эффективность HBr по отношению к пламени с закисью азота по сравнению с пламенем как воздушных смесей, так и смесей, в которых окислителем является азотокислородный состав, содержащий 33 % (об.) O_2 .

Таким образом, по результатам проведенного анализа следует вывод, что в литературе представлено большое количество значительных по объему проведенных исследований, посвященных влиянию фторированных углеводов на горение парогазовых смесей сложного состава, но при этом влияние указанных фторированных агентов на горение оклостехиометрических газовых смесей, в которых окислительная среда имеет отличное от воздуха (повышенное или пониженное) содержание кислорода, в литературе описано недостаточно.

1.2 Влияние фрикционных искр на возможность воспламенения горючих парогазовых смесей

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

Согласно [47] за период с 1886 по 1986 гг. из 122 крупнейших аварий на производствах нефтегазовой отрасли, 74 – это аварии с пожарами и взрывами. При этом, хотя выявление истинного источника зажигания при очень крупных авариях затруднено, не менее четверти пожаров и взрывов обусловлено фрикционными искрами. В Западной Германии с 1965 по 1985 гг. имели место 426 взрывов [48]. Основной причиной названы механические искры – 26 %.

Процессы искрообразования, а, следовательно, и зажигающая способность фрикционных искр, в значительной степени определяются режимами трения и соударения. Поэтому процесс искрообразования и зажигания горючих парогазовых смесей проводятся на установках, в которых моделируются реально существующие условия.

Большинство процессов искрообразования можно моделировать на установках двух типов: копровых и с вращающимися элементами. В первых установках обычно воспроизводятся процессы искрообразования, имеющие место при свободном падении груза на неподвижные детали, во вторых установках имитируются процессы искрообразования, имеющие место при трении, скользящих ударах, шлифовании и подобных операциях.

Исследования В.С. Кравченко [49] показали, что воспламенения газозооной смеси электрическими разрядами с энергией, близкой к критической, повторяются не систематически и носят вероятностный характер. Экспериментально установленная и теоретически обоснованная в работе [49] линейная зависимость в логарифмическом масштабе между основным фактором, определяющим воспламенение, и вероятностью воспламенения, положена в основу статистического метода оценки взрывобезопасности фрикционного искрения [50, 51].

Фрикционные искры, образующиеся при трении и ударе, имеют определенное рассеивание по дисперсности, начальной температуре, химическому составу и скорости перемещения. Кроме того, в экспериментах имеет место определенный разброс механических факторов и состояния газовой среды. В каждом конкретном опыте невозможно учесть все эти величины, что, в конечном счете, определяет вероятностную картину зажигания горючих смесей.

Очевидно, чем меньше вероятность воспламенения, тем реже возникают условия при данном режиме трения и соударения, при котором образуются фрикционные частицы, способные выделить в элементарный объем горючей смеси энергию, превышающую ее минимальную энергию зажигания.

Определение воспламеняющей способности фрикционных искр обычно производится статистическим методом. Вероятность воспламенения определяется как отношение числа зажиганий к количеству соударений (количеству проведенных опытов):

$$Z = \frac{m}{n}, \quad (1.1)$$

где m – количество зажиганий; n – количество проведенных опытов (общее количество соударений при проведении экспериментов для получения m – зажиганий).

Количество соударений при проведении испытаний на установке с вращающимися элементами подсчитывается по формуле:

$$n = fk \sum \tau, \quad (1.2)$$

где f – частота вращения элемента, 1/с; k – количество соударяющихся элементов на вращающемся элементе; $\sum \tau$ – общее время работы механизма при проведении испытаний, с.

За одно соударение при непрерывном трении принимается путь скольжения, равный 0,5 м, а при проведении испытаний на копровой установке – одно падение груза.

Количество экспериментов должно быть достаточным для получения устойчивой частоты зажигания в данном режиме трения и соударения. Изменяя режимы трения и соударения (скорость скольжения, энергию соударения) или концентрацию окислителя в газовой среде, определяют условия, при которых не образуются фрикционные искры, способные зажигать горючие смеси. На основании полученных результатов испытаний оценивается безопасность применения материалов для различных узлов механического оборудования, конструкций, инструментов.

С повышением содержания кислорода в среде увеличивается скорость окисления и температура искр, образующихся при трении и соударении металлов. Во взрывоопасных смесях с воздухом с повышением содержания горючего снижается количество кислорода, что уменьшает температуру фрикционных искр (источников зажигания). В свою очередь, зависимость между концентрацией горючего в смеси и минимальной энергией зажигания имеет вид параболы с минимумом в точке, близкой к стехиометрическому составу.

Для определения оптимальных условий зажигания горючих смесей в зависимости от концентрации горючего и кислорода в смеси рассмотрим кривые, соответствующие тепловыделению фрикционных искр, совместно с кривой зависимости минимальной энергии зажигания от содержания горючего.

На рисунке 1.1 изображены кривые 1, 2, 3 характеризующие тепловыделение искр с начальной температурой $T_1 > T_2 > T_3$ в смесях с различным содержанием горючего. Кривая 4 представляет собой зависимость минимальной энергии зажигания от содержания горючего.

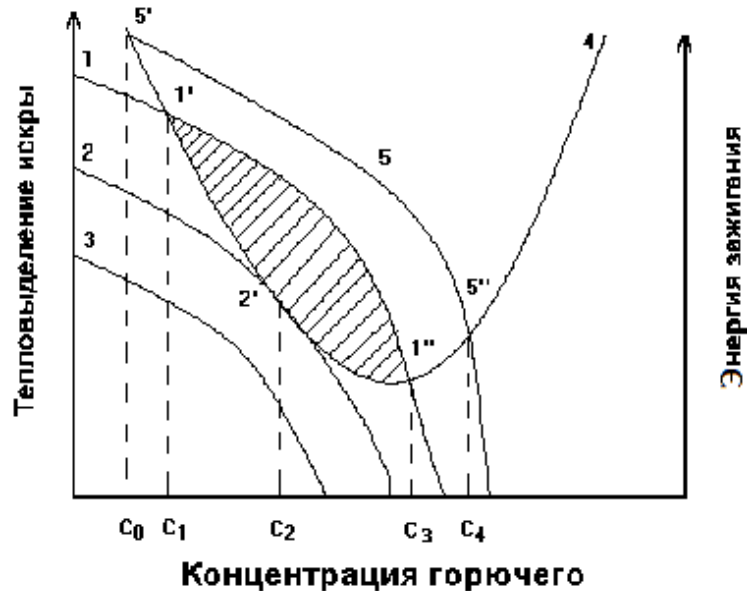


Рисунок 1.1 – Определение оптимального состава газовой смеси при зажигании их фрикционными искрами

Как видно из рисунка 1.1, кривая 1 пересекает кривую 4 в двух точках. Точка 1' соответствует бедной горючей смеси с концентрацией горючего C_1 , а точка 1'' соответствует богатой смеси с концентрацией горючего C_3 .

В области, заштрихованной на рисунке 1.1, тепловыделение искры превышает минимальную энергию зажигания соответствующей смеси, и горючие смеси могут воспламеняться. В случае образования фрикционных искр с более низкой начальной температурой тепловыделение будет меньшим в одних и тех же смесях горючего с воздухом. При некоторой начальной температуре частиц, равной T_2 , кривая тепловыделения 2 касается кривой 4 в точке 2', соответствующей бедной горючей смеси с концентрацией горючего C_2 . Кривая тепловыделения 3 не пересекается с кривой 4 и, следовательно, частицы с начальной температурой T_3 выделяют количество тепла, недостаточное для зажигания горючей смеси с воздухом любого состава. Точки 1'-1'' ограничивают диапазон по концентрации (C_1 и C_3) горючего в смеси, внутри которого рассматриваемые фрикционные искры зажигают горючую смесь. Границы диапазона для фрикционных искр, как видно из рисунка 1.1, уже концентрационных пределов распространения пламени. При этом сужение области происходит в основном за счет богатых горючих смесей вследствие резкого снижения тепловыделения фрикционной искрой. Точка 2' соответствует оптимальной концентрации горючего в смеси с воздухом при зажигании фрикционными искрами. Таким образом, из приведенных выше соображений, фрикционными искрами легче зажигаются бедные горючие смеси.

Повышая содержание кислорода во взрывоопасных смесях и не изменяя концентрации горючего, можно увеличить тепловыделение фрикционных искр. Например, тепловыделение фрикционных искр с начальной температурой T_3 в средах, обогащенных кислородом, может характеризоваться кривой 5, и фрикционные искры в этом случае будут зажигать взрывоопасные среды в диапазоне концентраций C_0 - C_4 .

Теоретический и практический интерес представляет определение горючих смесей, которые наиболее легко зажигаются фрикционными искрами. В настоящее время используется два способа определения оптимальных составов горючих смесей.

Первый способ основан на определении пределов зажигания горючих смесей фрикционными искрами, образующимися в выбранном режиме соударения. Режим искрообразования и материалы искрообразующих механизмов подбираются таким образом, чтобы в сравнительно узком интервале концентраций горючего вероятность зажигания изменялась бы в пределах $0,1 \leq P \leq 1$. Испытания проводят во взрывных камерах с различным содержанием горючего, и по результатам строится зависимость $P = f(C)$.

На рисунке 1.2 приведены для некоторых горючих смесей зависимости для определения их оптимального состава.

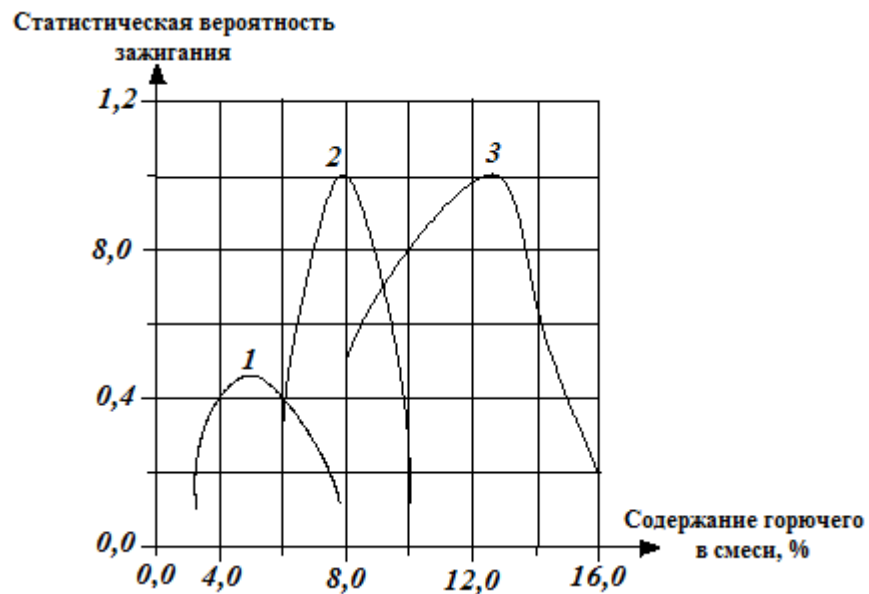


Рисунок 1.2 – Концентрационные пределы зажигания горючих смесей фрикционными искрами стали:

1 – ацетиленовоздушная смесь; 2 – метановодородовоздушная смесь ($C_{H_4}:C_{H_2} = 2:3$); 3 – водородовоздушная смесь

На рисунке 1.2 видно, что кривые имеют максимум, который смещен в сторону бедных горючих смесей тем сильнее, чем больший объемный процент горючего содержится в стехиометрическом составе. Сужение концентрационного предела воспламенения происходит, в основном, за счет богатых смесей. Так, например, оптимальное содержание водорода в смеси с воздухом при зажигании искрами смесей составляет 12-13 % (об.), в то время как верхний концентрационный предел распространения пламени для водородно-воздушной смеси составляет 75 % (об.).

Аналогичное положение имеет место и для углеводородовоздушных смесей (ацетилен, метан и т. д.) и смесей других горючих газов с воздухом. Приведенные данные хорошо согласуются с изложенными выше теоретическими положениями о механизме окисления и нагревания фрикционных частиц и зажигания ими горючих смесей.

Второй способ определения наиболее легко зажигаемого состава горючих смесей основан на определении минимальной задержки воспламенения горючих смесей фрикционными искрами. Время задержки определяется по кинограммам процесса искрообразования и зажигания горючих смесей. Как и в первом случае, время задержки определяется для выбранного режима искрообразования. Концентрация горючего в смеси изменяется от нижнего концентрационного предела распространения пламени до стехиометрического состава. На каждой концентрации производится несколько киносъемок процесса искрообразования и зажигания горючей смеси, и определяется среднее время задержки взрыва. Затем строится зависимость $t = f(C)$.

На рисунке 1.3 приведены построенные по результатам исследования для ацетиленовоздушной и водородовоздушной смесей кривые зависимости задержки воспламенения от концентрации горючего для двух различных режимов соударения.

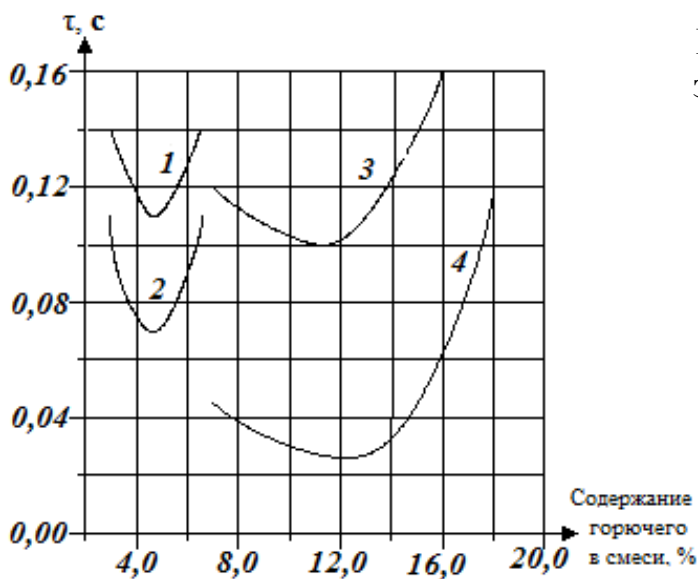


Рисунок 1.3 – Зависимость задержки зажигания (τ) взрывоопасных смесей фрикционными искрами сталей от содержания горючего в смеси и энергии соударения:
 1 – ацетиленовоздушная смесь, энергия соударения 570 Дж;
 2 – ацетиленовоздушная смесь, энергия соударения 830 Дж;
 3 – водородовоздушная смесь, энергия соударения 830 Дж;
 4 – водородовоздушная смесь, энергия соударения 1700 Дж

Из рисунка 1.3 видно, что кривые имеют минимум, соответствующий наиболее легко зажигаемой фрикционными искрами смеси горючего с воздухом.

С повышением содержания кислорода в окислительной среде время задержки зажигания фрикционными искрами сокращается. На рисунке 1.4 показано изменение времени задержки зажигания фрикционными искрами, образующимися при соударении углеродистых сталей, в зависимости от содержания кислорода в окислительной среде.

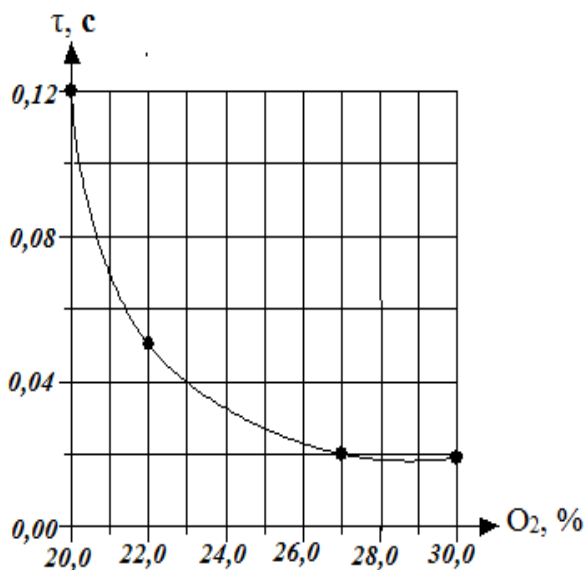


Рисунок 1.4 – Зависимость задержки зажигания (τ) ацетиленоазотокислородной смеси ($[C_2H_2] = 4,4 \%$ (об.)) фрикционными искрами сталей от содержания кислорода

В связи с тем, что в бедных горючих смесях замещение азота некоторым количеством кислорода практически не приводит к изменению горючих свойств смеси, уменьшение времени задержки воспламенения является результатом повышения скорости окисления фрикционных частиц.

Если фрикционные частицы образованы из вступающих друг с другом в реакцию материалов, то эффект добавки кислорода в горючие смеси становится значительно меньшим. В этом случае концентрация горючего в наиболее легко зажигаемых смесях несколько ниже концентрации горючего в смесях, соответствующих минимальной энергии зажигания электрическими искрами.

На рисунке 1.5 приведены вероятности зажигания фрикционными искрами, образующимися при соударении алюминиевых сплавов с ржавой сталью, при этом следует иметь в виду протекание термической реакции между алюминием и окислами железа.

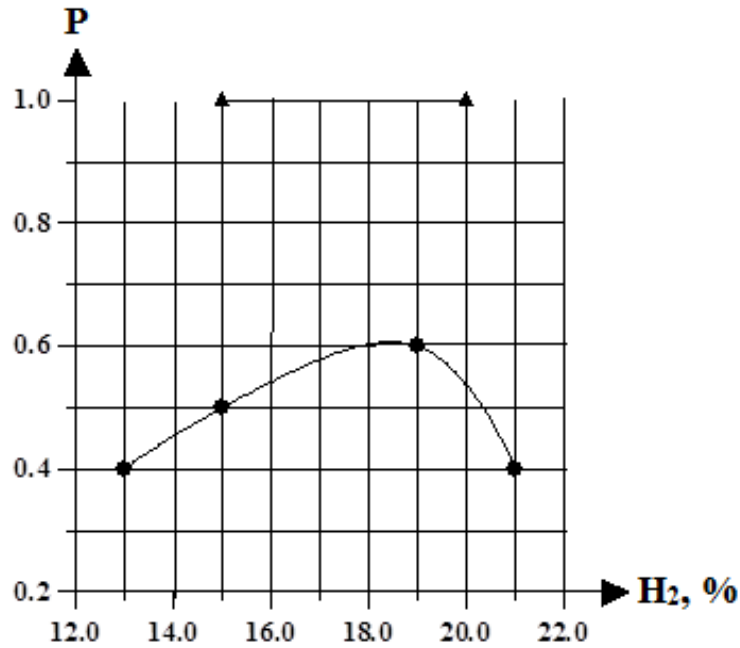


Рисунок 1.5 – Влияние концентрации горючего на зажигающую способность (вероятность зажигания) фрикционных искр пары алюминиевый сплав – ржавая сталь:
 ● – энергия удара 735 Дж; ▲ – энергия удара 1140 Дж

Исследования, проведенные при постоянной энергии соударения на установке копрового типа, позволили установить, что воспламеняющая способность искр, образующихся при ударе стали о сталь или гранит [49, 50], а также при ударе бронзовых сплавов о сталь [52, 53], падает с понижением содержания кислорода.

При этом в логарифмической сетке эта зависимость изображается прямой под углом наклона к оси абсцисс порядка 60° . Сильное влияние кислорода на зажигающую способность горючих смесей при истирании карборундовым кругом стальных стержней отмечалось в ряде работ [54-56].

Приведенные на рисунке 1.6 экспериментальные зависимости позволяют производить оценку зажигающей способности фрикционных искр по одной экспериментальной точке, полученной для смесей, содержащих оптимальный состав горючего и обогащенных кислородом (если известен угол наклона α прямой $\lg P = f([O_2])$).

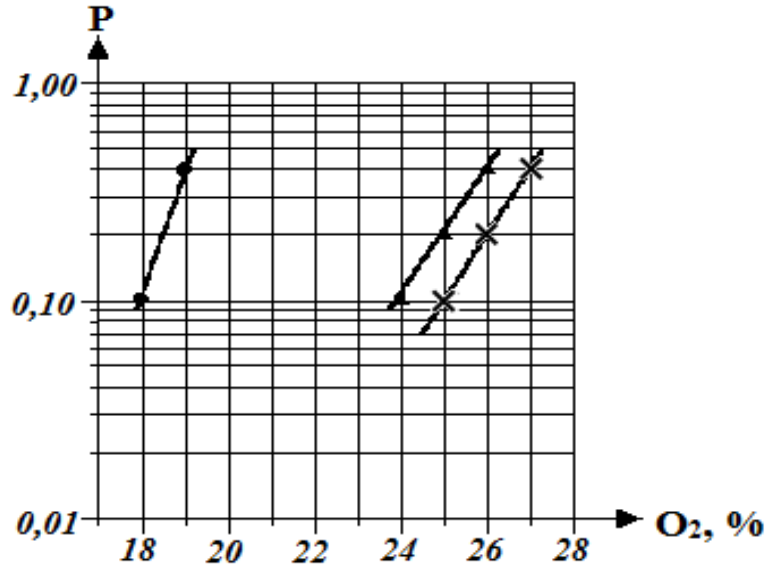


Рисунок 1.6 – Влияние содержания кислорода в окислительной среде на зажигающую способность (вероятность зажигания) фрикционными частицами сталей горючих смесей с содержанием водорода 12–13 %(об.):
 ● – соударение медноникелевого сплава с ржавой сталью; ▲ – соударение спецлатуни с закаленной сталью; X – соударение медноникелевого сплава с мягкой сталью

В этом случае вероятность воспламенения наиболее легкой зажигаемой смеси горючего с воздухом может быть вычислена по формуле:

$$P_0 = P_x \left(\frac{A_0}{x} \right)^{\text{tg} \alpha}, \quad (1.3)$$

где P_0 – вероятность воспламенения наиболее легко зажигаемой фрикционными искрами смеси горючего газа с воздухом; A_0 – содержание кислорода в наиболее легко зажигаемой фрикционными искрами смеси горючего газа с воздухом; P_x , x – координаты экспериментальной точки; $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона в логарифмической сетке зависимости $P = f(O_2)$.

Зажигающая способность искр зависит как от механического состава участвующих в трении материалов, так и от режимов механического воздействия. Поэтому невозможно оценить теоретическим путем, опасность искр в тех или иных условиях трения или соударения.

В работе [57] были проведены экспериментальные исследования зажигающей способности фрикционных искр при соударении различных сталей,

алюминиевых, магниевых, цинковых и бронзовых сплавов в различных взрывоопасных средах при различных значениях скорости (7,5-27,0 м/с) и массы (0,12-1,9 кг) ударников, наиболее часто применяющихся в инженерной практике. Искрообразующее устройство вращательно-ударного типа, использовавшееся в исследованиях, позволяло, как показало электротензометрирование, моделировать такие же удары, что и при работе с ударным инструментом и падении грузов с высоты. Об этом свидетельствуют одинаковые формы импульсов, полученные на осциллограммах при соударении образцов на экспериментальной установке и при работе ударными инструментами массой 0,5-1,0 кг. Следовательно, результаты экспериментов могут быть перенесены на производственные условия эксплуатации инструментов и оборудования с узлами трения и соударения.

Число опытов, необходимое для получения устойчивой вероятности воспламенения, определялось статистическим методом с применением теоремы Муавра-Лапласа при условии, что определенная вероятность воспламенения смеси будет отличаться от действительной не более чем на 50 % в 85 случаях из 100.

Горючие смеси воспламенялись, как показала скоростная киносъемка со скоростью 200 кадров в секунду, от отдельных искровых частиц. В производственной обстановке более вероятно возникновение отдельных искр, чем пучка искр.

Основными факторами механического воздействия, определяющими воспламеняющую способность искр, как показали опыты, является скорость и масса ударника. Величина энергии ударника и импульса ударов еще не определяют воспламеняющую способность искр. При одинаковых величинах энергии и импульсов ударов, но различных скоростях ударника, воспламеняющая способность искр тем выше, чем большая скорость ударника. Так, с увеличением ее от 7,5 до 20 м/с (масса ударника 0,70 кг) вероятность воспламенения повышалась с 0,0005 до 0,005. Между тем, при изменении массы ударника от 0,25 до 1,90 кг (скорость его 7,5 м/с) и от 0,25 до 0,7 кг (скорость ударника 26,7 м/с)

вероятность воспламенения повышалась с 0,0001 до 0,0005 и с 0,0007 до 0,001, то есть слабее.

Из изложенного очевидно, что при количественной оценке опасности воспламенения горючих смесей фрикционными искрами следует исходить не из величины энергии ударника или импульсов ударов, а из скорости и массы инструментов или деталей оборудования, соударение которых возможно в аварийных условиях эксплуатации.

При использовании ударного инструмента (молотков, кувалд) их скорость, как известно, не превышает 10-16 м/с. В процессе работы с ручным инструментом (гаечными и торцовыми ключами, наружными головками, зубцовыми инструментами) образование искр наиболее вероятно при их падении.

Изучалась также воспламеняющая способность фрикционных искр при трении малоуглеродистых сталей об абразивные материалы (корунд, карборунд). Выяснено, что на воспламеняющую способность искр влияет место приложения нагрузки при трении. В опытах, в которых стальной образец прижимался к периферии абразивного диска, вращающегося со скоростью 15-27 м/с, пары бензина и других углеводородов не воспламенялись, хотя возникал большой пучок искр. Когда образец прижимался к торцу диска, высекались отдельные искры, и смеси с воздухом метана, паров бензина, бензола, этилбензола, ацетона, бутилового спирта воспламенялись при скорости вращения диска 10-20 м/с.

Если все взрывоопасные смеси классифицировать на несколько групп по воспламеняемости фрикционными искрами, то сложная и трудоемкая работа по накоплению экспериментальных данных, характеризующих степень опасности их воспламенения, может ограничиться изучением веществ, представляющих эти группы.

Взрывоопасные смеси по склонности к воспламенению от такого теплового источника, как искры, классифицируются Правилами устройства электроустановок (ПУЭ) на категории, которые устанавливаются в зависимости от передачи взрыва через фланцевые зазоры в оболочке электродвигателя.

Результаты экспериментальных исследований воспламеняемости различных взрывоопасных смесей (метана, бутана, паров нефти, бензинов, керосинов, гексана, толуола, пентана, водорода и др.) в одинаковых условиях соударения, а также при различных материалах соударяющейся пары, различных скоростях и массах ударника позволили сравнить эти смеси по склонности к воспламенению фрикционными искрами и разбить их на группы. Эти группы взрывоопасных смесей совпадают с категориями взрывоопасных смесей по ПУЭ.

Исходя из изложенного, представляется целесообразным при оценке опасности воспламенения взрывоопасных смесей от фрикционных искр на производственных объектах пользоваться указанной выше классификацией взрывоопасных смесей. В таблице 1.1 приведены данные по воспламеняемости взрывоопасных смесей искрами в процессе трения и соударения металлов при скорости от 7,5 до 27 м/с и массе ударников от 0,1 до 1,9 кг. Для оценки степени опасности фрикционных искр на производственных объектах следует при расчетах принимать данные таблицы 1.1 с коэффициентом безопасности, равным 2.

Процессы искрообразования и зажигания горючих смесей в режиме трения и удара твердых тел в значительной степени отличаются друг от друга. Это связано, с одной стороны, с различными физико-механическими изменениями, происходящими в материалах при ударных нагрузках и трении, а с другой стороны – состоянием газовой смеси в зоне перемещения фрикционных частиц. Кроме того, угол взаимодействия при ударных нагрузках, вызывающих максимальное искрообразование, составляет, как показывают эксперименты, примерно 50° , а при трении этот угол значительно меньше. Трение обычно связано с повышением температуры в поверхностном слое, изменением кристаллической структуры материала, образованием поверхностных окисных пленок, влияющих на процесс искрообразования. С повышением температуры поверхностного слоя, как правило, снижается прочность материала и одновременно возможно увеличение начальной температуры вырываемых частиц, так как их температура определяется средней температурой поверхностного слоя, которая повышается при длительном трении.

Таблица 1.1 – Данные по воспламеняемости взрывоопасных смесей искрами в процессе трения и соударения металлов

Исследуемые взрывоопасные вещества и смеси	Материал		Скорость ударника (диска), м/с	Масса, кг	Вероятность воспламенения	Искробезопасные пары сплавов
	ударника (диска)	образца				
Метан	Стали высокоуглеродистые, термообработанные	Стали малоуглеродистые	15,0	0,7	0,0005	Малоуглеродистые стали друг с другом, цинковые сплавы и бронзы с любыми сплавами ² , хромистые стали с ударниками из любых сплавов
	Абразивный материал	То же	15,0	0,7	0,001	
	Алюминиевые сплавы	Стали малоуглеродистые корродированные	16,0	0,7	0,002	
	Магниевые сплавы	То же	16,0	0,7	0,0007	
	Абразивный материал	Стали малоуглеродистые	10,0-20,0	-	0,008-0,010	
Нефти, бензины, керосины, пропан, бутан,	Стали высокоуглеродистые, термообработанные	Стали малоуглеродистые	7,5	0,1 и менее	Не воспламеняется	Цинковые сплавы, бронзы с любыми сплавами, хромистые
Пентан, гексан, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, ацетон, спирты метиловый и бутиловый	То же	То же	7,5-10,0	0,10-1,90	0,0001-0,0005	Стали с ударниками из любых сплавов
	То же	То же	11,0-13,0	0,10-0,70	0,001	
	То же	То же	14,0-27,0	0,25-0,70	0,003-0,005	
	Абразивный материал	То же	8,0-15,0	0,7	0,001-0,010	
	Алюминиевые сплавы	Стали малоуглеродистые корродированные	16,0	0,7	0,002	

Продолжение таблицы 1.1

Исследуемые взрывоопасные вещества и смеси	Материал		Скорость ударника (диска), м/с	Масса, кг	Вероятность воспламенения	Искробезопасные пары сплавов
	ударника (диска)	образца				
	Магниевые сплавы	То же	16,0	0,7	0,009	
	То же	-	11,0 и ниже	0,7	Не воспламеняется	
	Абразивный материал	Стали малоуглеродистые	10,0-20,0	-	0,03-0,04 ¹	
Этилен, дивинил, изопран	Стали высокоуглеродистые, термообработанные	Стали малоуглеродистые	11,0-16,0	0,7	0,001-0,008	Цинковые сплавы, бронзы с любыми сплавами ²
	Стали малоуглеродистые	То же	27,0	0,7	0,001	
	Стали высокоуглеродистые	Стали хромистые	27,0	0,7	0,001	
	Алюминиевые сплавы	Стали малоуглеродистые корродированные	16,0	0,7	0,005	
	Магниевые сплавы	То же	16,0	0,7	0,01	
	То же	-	11,0	0,7	Не воспламеняется	
	Абразивный материал	Стали малоуглеродистые	10,0-20,0	-	0,08-0,121	
Водород, ацетилен	Бронзы	То же	17,0-22,0	0,7	0,001-0,002	Цинковые сплавы, спецлатунь с любыми сплавами ²

Примечания:

¹ При определении вероятности воспламенения искрами при трении за один опыт принимался путь трения диска, равный 0,5 м.

² Кроме алюминиевых и магниевых сплавов в случае их эксплуатации в условиях электрохимической коррозии.

В то же время при больших скоростях трущихся элементов горючая смесь в зоне перемещения фрикционных искр турбулизируется, и условия поджигания затрудняются. На основании опубликованных исследований можно считать установленным, что с повышением скорости скольжения в пределах до 100 м/с зажигающая способность фрикционных искр возрастает. На рисунке 1.7 показана связь между скоростью скольжения и эквивалентным содержанием кислорода в смеси для получения фрикционных искр, зажигающих горючие водородо-воздушные смеси с одинаковой вероятностью.

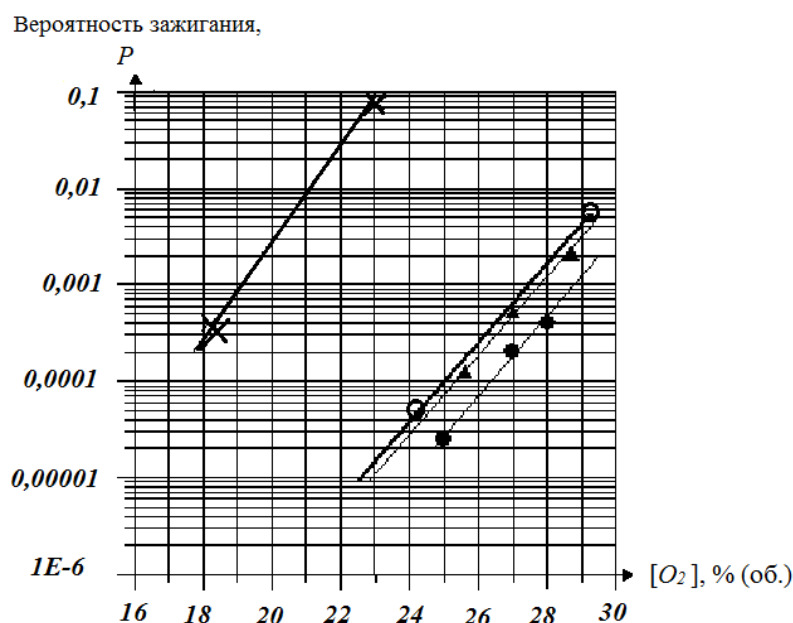


Рисунок 1.7 – Зависимость зажигающей способности фрикционных искр от содержания кислорода в горючей смеси (12 % (об.) Н₂) и скорости скольжения:

● – скорость скольжения 23 м/с, пара трения медь-сталь; ▲ – скорость скольжения 48 м/с, пара трения медь-сталь; ○ – скорость скольжения 70 м/с, пара трения медь-сталь; × – скорость скольжения 70 м/с, пара трения медь-ржавая сталь

Третий вид механического воздействия – быстро чередующиеся удары – представляют собой сочетание двух рассмотренных видов взаимодействия. Следует иметь в виду, что энергия соударения в этом виде механического взаимодействия может значительно превышать 2000 Дж. Учитывая, что при этом поверхность соударяющихся тел может значительно разогреваться, при повторных соударениях фрикционные искры могут быть наиболее опасными. Это наблюдалось в работах [55] и [58].

Следует иметь в виду, что при большой скорости скольжения, а также в режиме быстро чередующихся ударов твердых тел вследствие значительного выделения механической энергии возможно существенное повышение температуры на больших участках поверхности взаимодействующих тел, соприкасающихся с горючими средами. В этом случае следует учитывать возможность воспламенения горючих смесей разогретой поверхностью массивного тела. Такой механизм зажигания неоднократно наблюдался при проведении экспериментов (например, [50, 58, 59]). Трение пластических материалов с горючими наполнителями или связующими по металлическим поверхностям может приводить к загоранию органических компонентов составных материалов и зажиганию горючих смесей. Критические условия механического взаимодействия, при которых имеют место наблюдаемые виды зажигания, изучены недостаточно. Из ограниченного числа исследований следует, что эти виды зажигания присущи режимам с большими скоростями скольжения (со скоростью 20-30 м/с и выше). С повышением теплопроводности трущихся материалов снижается опасность этих видов зажигания горючих смесей.

В работе [60] выполнены исследования по развитию метода исследования зажигающей способности искр от удара и трения (механических искр). Изучены механизмы диссипации механической энергии в тепло при ударе и трении, а также вероятные механизмы зажигания газовых смесей указанными искрами.

В экспериментах для изучения искр трения использовалась установка с вращающимся колесом диаметром 10 или 30 см, которая соприкасалась с горизонтальной площадкой размерами 7×7 или 25×25 мм. Скорость вращения колеса в месте соприкосновения варьировалась в диапазоне 0,2-20 м/с при нагрузке 5000 Н. Температура плоской площадки измерялась с помощью термопар и инфракрасным пирометром. Колесо изготовлено из закаленной стали. Площадка изготавливалась из закаленной или незакаленной стали, алюминия, сплава алюминия и бронзы, кварца. По оценкам авторов, давление в контактной зоне составляло несколько мегапаскаль.

Найдено, что размер образующихся при трении твердых нагретых частиц составлял несколько сотен микрон. Температура горизонтальной поверхности площадки в зависимости от приложенной мощности (до 4 кВт) достигала 1000 °С – для колеса диаметром 30 см и 500 °С для колеса диаметром 10 см. По оценкам авторов, около 80 % выделяющейся при трении тепловой энергии рассеивается путем теплопроводности. Образующиеся нагретые частицы («искры») имели массу от 0,07 до 7,50 г в зависимости от условий трения и вида материала. Число образующихся частиц составляло несколько десятков в секунду. Доля энергии от трения, идущей на образование частиц, составляло около 1 %.

Для изучения искр от удара использовали установку с мишенью в виде стальной пластины размерами 5×70×45 см и ударяющим по ней телом. Мишень была наклонена под углом 60°, что обеспечивало оптимальные условия искрообразования. Скорость соударения варьировалась в диапазоне от 5 до 50 м/с. Процесс соударения регистрировали скоростной кинокамерой (от 100 до 8000 кадров в секунду). Ударяющее тело представляло собой стержень диаметром 18 мм и длиной 5 и 20 см из стали, меди и алюминия.

Найдено, что температура в месте соударения может достигать 600-700 °С и в дальнейшем существенно падать в течение 2-3 мс. Типичные давления при соударении могут достигать сотен мегапаскаль, что на 2 порядка выше давлений, реализуемых при трении, за счет чего кратковременно реализуются указанные выше высокие температуры. При соударении образуется, как правило, одна частица размером 2-4 мм, движущаяся со скоростью, близкой к скорости падающего тела. Температура при соударении практически не зависит от длины стержня, а определяется скоростью соударения.

Зажигание при ударе и трении может происходить в результате реализации одного из трех процессов:

- 1) за счет зажигания нагретой поверхностью в местах удара и трения;
- 2) за счет нагрева газовой среды в ограниченном пространстве из-за тепловыделения при ударе и трении;
- 3) зажигании искрами, образующимися при ударе и трении.

Показано, что первый механизм является основным. Зажигание происходит, как только температура поверхности превысит некоторое критическое значение (не менее 1000 K). При этом критическая температура зажигающей поверхности не коррелирует ни со стандартной температурой самовоспламенения, ни с минимальной энергией зажигания. Обнаружено, что наиболее легко зажигаемая газовая смесь при ударе и при нагревании поверхности иным источником (электрическим нагревом) по своему составу одна и та же и существенно отличается от стехиометрической, при которой минимальна энергия зажигания электрической искрой. Этот результат получен для смесей метан – воздух (7 %(об.) CH_4) и водород – воздух (10 %(об.) H_2). Температура зажигающей поверхности составляла 1100-1400 °C (CH_4) и 800-900 °C (H_2).

Второй механизм похож на первый, однако повышение температуры газовой среды вблизи места образования искр не превышает 40 °C, несмотря на то, что температура твердой поверхности может достигать 700 °C (то есть второй механизм практически нереализуем).

В случае реализации третьего механизма искры могут вызвать воспламенение, если частицы металла могут существенно повысить свою температуру за счет окисления металла. Нагретые частицы металла могут гореть при своем полете в воздухе. Однако в рассмотренных экспериментах этого не было зафиксировано даже в случае алюминия.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы.

В случае трения зажигание происходит почти исключительно в области, нагретой за счет трения поверхности. Температура зажигания нагретой поверхностью не связана напрямую со стандартной температурой самовоспламенения. Мощность, рассеиваемая при трении, обычно составляет несколько процентов от полной мощности. Для соответствующего нагрева поверхности требуется время не менее нескольких секунд. Максимальная температура в зоне соприкосновения трущихся поверхностей зависит только от мощности, рассеиваемой при трении, независимо от скорости движения.

В случае удара, как и в случае трения, зажигание происходит нагретой за счет соударения поверхностью. Авторы подчеркивают, что возможность зажигания при соударении определяется не кинетической энергией тела, а его скоростью.

Образующиеся при трении и соударении искры обладают значительно меньшей зажигающей способностью по сравнению с нагретой поверхностью трущихся или соударяющихся тел. При этом определяющим параметром является температура нагретой поверхности.

В работе [61] изучено зажигание метановоздушных смесей фрикционными искрами легких металлов и сплавов. Авторы констатируют, что зажигание при трении обусловлено образованием нагретых поверхностей тел и искр (высокотемпературных твердых частиц, образующихся при трении). Наиболее вероятно зажигание при трении поверхностей тел из легких сплавов и поверхностей ржавого железа. В работе [61] выполнены лабораторные эксперименты, в которых фрикционные искры создавались при свободном падении тестируемого образца на поверхность ржавого железа. Испытано было четыре образца, указанные в таблице 1.2.

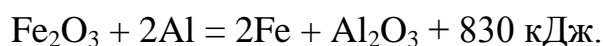
Таблица 1.2 – Химический состав образцов, использованных при проведении экспериментов в работе [61]

№ образца	Химический состав образца, %										Тип
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ni	Ti	Cr	Mg	Al	
1	11,5	0,9	0,3	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	остальное	Al-Si
2	0,4	0,5	1,6	0,3	5,5	-	0,2	0,2	2,5	остальное	Al-Mg-Zn
3	0,2	0,3	0,1	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	4,5	остальное	Al-Mg
4	0,3	-	0,3	0,2	1,0	-	-	-	остальное	3,0	Mg

Кроме этого, дополнительно изучен образец из первого сплава с небольшой добавкой Ве. Образцы имели длину 50 и диаметр 60 мм. Энергия соударения регулировалась весом груза и высотой падения. Пластина из ржавого железа имела размеры 400×160 мм и толщину 12 мм. Ржавчина образовывалась на поверхности пластины в течение 6 недель.

Падающий образец и пластина были размещены во взрывной камере объемом 1 м³, максимальная высота падения составляла 4 м. В камеру подавали требуемое количество метана, и смесь перемешивали вентилятором. Образец падал на пластину под углом около 45°.

Вначале проводили опыты без метана, в которых с помощью кинокамеры регистрировали образование искр. С помощью инфракрасного анализатора излучения было найдено, что искры имели температуру в диапазоне от 1850 до 2100 К и время жизни 0,02 с. В процессе полета частицы охлаждались. Нагрев частиц при трении вызван не только переходом механической энергии в тепло, но и химической реакцией алюминия с ржавым железом:



Измерена зависимость вероятности зажигания от высоты падения груза массой 14 кг и состава смеси. Легче всего зажигались бедные смеси с содержанием метана 6,5-7 % (об.). Вероятная причина этого – дополнительный по отношению к горению метана кислород потребляется искрами. При высоте падения груза с 4 м максимальная по концентрации метана вероятность зажигания близка к 90 %, при высотах падения с 3 и 2 м – эта величина оставляет 60 и 25 %, соответственно. Вероятность зажигания зависит от шероховатости поверхности стальной пластины и максимальна при шероховатости 1,2 мм. Вероятность зажигания зависит от массы груза, и при массе менее 5 кг и высоте падения до 4 м зажигание не происходит. Авторы делают вывод, что вероятность зажигания определяется не массой груза и высотой падения по отдельности, а зависит от потенциальной энергии груза.

Найдено, что четвертый образец наиболее опасен по зажигающей способности. Чем меньше Mg в сплаве с Al, тем ниже зажигающая способность, что обусловлено тем обстоятельством, что Mg при реакции с ржавчиной выделяет больше тепла, чем Al. Влияние Zn выше, чем влияние Mg. Добавки Be повышают зажигающую способность фрикционных искр.

По результатам работы сделаны следующие выводы:

- соударение предметов из легких сплавов и стали имеет высокую зажигающую способность в силу образования высоконагретых поверхностей из-за возможности протекания термитных реакций (реакции легких металлов с ржавчиной);
- высота падения груза является одним из важных параметров, определяющих зажигающую способность;
- энергия соударения, обеспечивающая 50 %-ную вероятность зажигания, может быть использована для оценки зажигающей способности;
- наличие в сплавах легких металлов Mg существенно повышает зажигающую способность.

Работа [62] посвящена исследованию влияния материала подошвы рабочей обуви и пола на возможность воспламенения газов и паров фрикционными искрами. При трении материалов образуются нагретые поверхности, а также нагретые частицы трущихся материалов, которые при разлете в атмосфере могут окисляться с дополнительным тепловыделением, вызывая дополнительный нагрев. В обоих случаях образуются потенциальные источники зажигания, при этом легче всего зажигаются бедные газовые смеси. Фрикционные искры с высокой зажигающей способностью возникают обычно в случае легких металлов (сплавы церия, алюминия, магния, титана) и иногда в случае тяжелых металлов (гафний, цирконий).

В настоящее время отсутствует систематическая классификация горючих газов и паров по воспламеняемости фрикционными искрами. С определенным приближением может применяться классификация, связанная с взрывозащищенным оборудованием. Так, смесь пропан-воздух (группа II-A) легче воспламеняется, чем смесь метан-воздух (группа I). Смесь этилен-воздух (группа II-B) опаснее смеси пропан-воздух, а смесь водород-воздух (группа IIc) опаснее смеси этилен-воздух. Смеси, наиболее легко зажигаемые фрикционными искрами, являются бедными и по своему составу близки к НКПР. Тоже относится и к зажиганию нагретыми поверхностями.

В работе [62] проведены эксперименты, имитирующие зажигание фрикционными искрами, образующимися при соприкосновении обуви с поверхностью пола из кварцевой плитки (типичная скорость скользящего удара 7,6 м/с). В экспериментах ударник двигался по окружности диаметром 0,91 м и осуществлял скользящий удар по исследуемому образцу. Ширина мишени, по которой происходил удар, составляла 75 мм. Опыты проводили с образцами из стали и карбида вольфрама. Проведено 500 соударений со скоростью 9,4 м/с и 500 соударений со скоростью 6,4 м/с. По оценкам авторов, в тепло переходит около 1/3 энергии соударения. Некоторые результаты экспериментов приведены в таблицах 1.3–1.5.

Таблица 1.3 – Результаты экспериментов по определению возможности воспламенения метановоздушной смеси с содержанием CH_4 7 % (об.) фрикционными искрами, образующимися при соударении металлов и кварцевой плитки [62]

Материал мишени	Скорость (м/с) и энергия удара	Угол соударения, град	Число соударений без зажигания	Число соударений с зажиганием	Полное число соударений
Карбид вольфрама	9,4; 255	2	259	1	500
		4	150	0	
		6	90	0	
	6,4; 117	1	50	0	500
		2	300	0	
		4	50	0	
		6	50	0	
		8	50	0	
Сапожный гвоздь	9,4; 255	2	95	0	500
		4	63	0	
		6	109	0	
		8	100	0	
		10	50	0	
		12	83	0	
	6,4; 117	2	50	0	500
		4	100	0	
		6	100	0	
		8	199	1	
10		50	0		
Инструментальная сталь	9,4; 255	2	49	0	91
		10	35	0	
		12	7	0	
	10,1; 289	12	6	1	7
Малоуглеродистая сталь	9,4; 255	2	83	0	108
		4	25	0	
	10,1; 289	2	24	0	48
		12	24	0	

Таблица 1.4 – Результаты экспериментов по определению вероятности воспламенения различных горючих газозвудушных смесей искрами удара и трения металлов и кварцевой плитки [62]

Материал мишени	Энергия соударения, Дж	Вероятность воспламенения (%) и интервал ее значений для доверительной вероятности 95 % для смесей с воздухом			
		7 %(об.) СН ₄	3 %(об.) С ₃ Н ₈	4 %(об.) С ₂ Н ₄	15 %(об.) Н ₂
Карбид вольфрама	225	0,2 (0-1,1)	1,8 (1,1-3,1)	26 (22-30)	-
	117	0 (0-0,7)			
Сапожный гвоздь	225	0 (0-0,7)	25 (22-28)	43 (38-47)	-
	117	0,2 (0-4,1)			
Инструментальная сталь	255	0 (0-4,1)	-	-	-
	289	14 (0,4-58)			
Малоуглеродистая сталь	255	0 (0-3,4)	-	-	-
	289	0 (0-7,6)			
Бронза алюминивая	117	1 (0,1-5,4)	24 (15-32)	82 (74-89)	-
Сплав меди с бериллием	117	2 (0,3-7)	20 (12-29)	83 (75-90)	-
Плавленый кварц	117	-	-	10 (2,2-26,5)	100 (59-100)
Ламповое стекло	117	0 (0-1,4)	2,8 (1,1-6)	5,5 (1,9-12,4)	47 (23-72)
Бутылочное стекло	117	-	-	0,72 (0,1-3,9)	39 (28-52)

Таблица 1.5 – Результаты экспериментов по определению вероятности воспламенения различных горючих газозвудушных смесей искрами удара и трения различных материалов [62]

Соударяющиеся материалы		Вероятность воспламенения (%) и интервал ее значений для доверительной вероятности 95 % для смесей с воздухом			
		7 % СН ₄	3 % С ₃ Н ₈	4 % С ₂ Н ₄	15 % Н ₂
Хромированная сталь	Карбид кремния	15 (7-27)	-	-	-
Сталь	Сталь	0 (0-1,2)	-	-	-
Сплав бронзы с алюминием	Ржавая малоуглеродистая сталь	-	-	0 (0-31)	-
Сплав меди с бериллием	То же	-	-	0 (0-31)	-
Инструментальная сталь	То же	-	-	90 (55-100)	-
Малоуглеродистая сталь	То же	-	0 (0-5,9)	13 (6-25)	42 (28-58)

В первой серии экспериментов определялась возможность воспламенения метановоздушной смеси с содержанием CH_4 7 %(об.) фрикционными искрами, образующимися при соударении металлов и кварцевой плитки для различных скоростей скользящего удара. Во второй серии экспериментов определялась вероятность воспламенения различных горючих газозвушных смесей искрами удара и трения металлов и кварцевой плитки. В третьей серии экспериментов определялась вероятность воспламенения различных горючих газозвушных смесей искрами удара и трения различных материалов.

Из таблицы 1.3 следует, что вероятность зажигания смеси 7 %(об.) CH_4 – воздух скользящим ударом невелика. Сравнивая результаты экспериментов, представленных в таблицах 1.3-1.5, можно сделать вывод, что в случае кварцевой плитки вероятность воспламенения значительно выше по сравнению с другими рассмотренными в работе конструкционными материалами.

Причиной высокой опасности искрообразования легких металлов является протекание термитной реакции с ржавчиной. Металлы с низкой температурой плавления чаще всего искробезопасны. Наиболее искроопасными являются материалы, дающие при столкновении с твердыми поверхностями горящие частицы (титан, церий, гафний, цирконий). Далее идет магний и его сплавы также из-за протекания термитной реакции с ржавым железом. Затем следует алюминий. Метановоздушные смеси практически не зажигаются при соударении стальных поверхностей (даже ржавых), для этиленовоздушных смесей вероятность зажигания существенно выше. Если стальные поверхности контактируют при ударе со строительными материалами (гранит, кирпич, асфальт и т. п.), риск зажигания метановоздушных смесей мал, но зажигание возможно для смесей C_3H_8 – воздух и весьма вероятно для смесей C_2H_4 – воздух.

В работе [63] изучено зажигание газозвушных смесей искрами, образующимися при ударе с энергией до 240 Дж. Обнаружена возможность зажигания пропановоздушной смеси. Смесь паров бензина с воздухом зажгли при энергии 177 Дж при столкновении двух образцов из высокоуглеродистой стали.

Для зажигания смеси H_2 – воздух потребовалась энергия соударения всего лишь 3,4 Дж. Такие материалы, как сплавы алюминия с бронзой, меди с бериллием и никеля с медью и кремнием приводили к зажиганию смеси H_2 – воздух при соударении с ржавым железом.

В работе [64] описан способ испытания на фрикционную искробезопасность образцов из легких сплавов. Способ испытания на искробезопасность образцов из легких сплавов заключается в том, что испытуемый образец, соединенный с грузом заданной массы, сбрасывается с определенной высоты на ржавую стальную плиту, установленную под углом 50° к горизонту в метановоздушной смеси, содержащей 7,5 %(об.) метана, и по реакции этой среды на выделение энергии в месте удара судят об искробезопасности испытуемого сплава. Способ отличается тем, что поверхность плиты увлажняют, измеряют площадь следа, образовавшегося в результате удара образца о поверхность. При невоспламенении смеси в камере и площади следа менее 25 мм^2 сплав относят к искробезопасным. При площади следа более 25 мм^2 на след, оставленный при первом сбрасывании, сбрасывают ржавый стальной образец, аналогичный образцу из испытываемого сплава, и при невоспламенении сплав относят к искробезопасным, в противном случае – к искроопасным.

Искры удара и трения являются одними из основных причин воспламенения взрывоопасных сред [65, 66], давая 30-50 % от всех источников зажигания. Эта тенденция стабильна во времени. До настоящего времени обзоры [52, 67] в этой области считались наиболее полными.

Зажигание в результате трения происходит за счет повышения температуры трущихся поверхностей, при этом выделяющееся тепло пропорционально силе трения и скорости [68]. Согласно [69], температура в зоне трения существенно зависит от геометрических размеров образцов. Крупномасштабная испытательная установка описана в работе [66] и имеет характерный размер 30 см. Установка малого масштаба имеет характерный размер 10 см. При трении поверхность образцов нагревается до температур, зажигающих взрывоопасную смесь [70, 71]. Зажигание пылей нагретой поверхностью рассмотрено в работе [72].

В работах [72, 73] изучено зажигание взрывоопасных смесей единичными частицами, нагреваемыми лазерным излучением.

В монографии [74] описаны условия зажигания фрикционными искрами и сделан вывод, что профилактика пожаров и взрывов от механических искр, образующихся при ударах и трении, должна проводиться в следующих направлениях:

- на пневмосистемах транспортирования пылевидных, порошкообразных и волокнистых материалов должны устанавливаться камнеуловители и магнитные сепараторы. Улавливающие устройства должны устанавливаться по ходу транспортирования до вентиляторов, измельчителей, дробилок и т. д.;

- слесарный инструмент, используемый во взрывопожароопасных помещениях и на наружных установках, должен изготавливаться из не искрящих материалов (латуни, дюрали, пластмасс) и смазываться пластичными смазками. Омеднение стального инструмента дает лишь временный эффект;

- внутренние поверхности корпусов вентиляторов, воздуходувок и других дутьевых машин должны быть футерованы латунью или пластмассами. Футеровка алюминием, из-за опасности возникновения термической реакции, не допустима;

- во взрывоопасных цехах не допускается обувь с гвоздями на каблуках и подошвах. На ободьях колес тележек накладывается резина или пластмасса. Полы увлажняют и устилают ковровыми дорожками;

- в смотровых люках резервуаров для светлых нефтепродуктов применяются латунные прокладки. Другие люки, используемые периодически, открывают вращением крышки вокруг болта.

На основании проведенного выше анализа могут быть сделаны следующие выводы. Фрикционные искры являются потенциальным источником воспламенения горючих газопаровоздушных смесей. При оценке опасности воспламенения горючих смесей фрикционными искрами следует исходить из величин скорости и массы устройств, либо их частей, соударение или трение которых возможно в аварийных условиях эксплуатации. При воздействии фрикционных искр наиболее легко подвержены воспламенению бедные горючие

смеси. Зажигание газопаровоздушных смесей при ударе и трении твердых конструктивных материалов происходит в основном либо за счет нагретых поверхностей, либо раскаленными фрагментами твердых материалов (фрикционными искрами), образующимися при ударе и трении. В последнем случае зажигание возможно, как правило, при возможности окисления этих фрагментов кислородом воздуха с соответствующим увеличением температуры этих фрагментов. Второй механизм реализуется в основном для легких металлов.

1.3 Выбор направлений исследований

В настоящее время фторированные углеводороды широко применяются во всем мире для пожаротушения и взрывопреупреждения. Проведены достаточно многочисленные исследования влияния этих веществ на горение горючих газов и паров в кинетическом и диффузионном режимах. Однако эти исследования, как показывает проведенный в настоящей главе анализ, ограничивались воздушными окислительными средами. Следует отметить лишь работы по изучению влияния фторированных углеводородов на околопредельные пламена смесей горючее – окислительная среда (смесь O_2 и N_2 с содержанием кислорода, отличным от его содержания в воздухе) [22-32, 34-36]. Таким образом, по результатам проведенного анализа следует вывод, что влияние фторированных углеводородов на горение оклостехиометрических газовых смесей, в которых окислительная среда имеет отличное от воздуха (повышенное или пониженное) содержание кислорода, в литературе не описано. В связи с этим представляется целесообразным провести экспериментальные исследования показателей пожарной опасности оклостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород при различных содержаниях кислорода в окислительной среде.

Горение таких горючих газов, как водород и метан, является процессом, знание закономерностей которого необходимо для прогнозирования характеристик пожаровзрывоопасности тех или иных технологических аппаратов, так и для понимания особенностей горения более сложных по химическому строению органических топлив. В тоже время для более детального понимания механизмов ингибирования сложных газовых смесей, содержащих метан и водород, представляет интерес изучение влияния химически активных агентов на процесс распространения пламени по оклостехиометрическим газовым смесям при наличии окислительных сред, отличных от воздуха, с повышенным и пониженным содержанием кислорода. Кроме того, недостаточно изученными остаются и механизмы зажигания газовых смесей искрами удара и трения. При этом в литературе не описан универсальный стандартизированный метод испытаний конструкционных материалов на искробезопасность.

На основе проведенного в настоящей главе анализа литературных данных в диссертационной работе ставятся следующие задачи, решение которых позволяет восполнить пробелы в имеющихся представлениях о горении газовых смесей сложного состава с различным содержанием кислорода в окислительной среде, а также о зажигании парогазовых смесей искрами удара и трения:

- провести экспериментальные исследования влияния фторированных углеводородов на характеристики горения оклостехиометрических смесей метана и водорода в окислительных средах, представляющих собой воздух, а также смеси азота и кислорода, содержащих 15 и 25 %(об.) O_2 , (максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения);

- разработать научно обоснованную методику оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов;

- провести апробацию разработанной методики оценки фрикционной искробезопасности конструкционных материалов на примере различных пар материалов и образцов горючих газов и паров, на основании чего разработать проект соответствующего государственного стандарта.

Для изучения процесса флегматизации выбраны такие горючие вещества, как метан (типичный продукт для нефтегазовой отрасли) и водород (газ который, с одной стороны, широко используется в нефтегазоперерабатывающей промышленности, и, с другой стороны, является одним из наиболее пожаро-взрывоопасных продуктов нефтегазовой отрасли). В качестве фторированных флегматизаторов выбраны соединения, широко используемые на практике для газового пожаротушения.

ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

2.1 Краткий анализ существующих методов определения характеристик горения парогазовых смесей

В европейском стандарте EN 15967 [75] описаны методы экспериментального определения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва для газов и паров при заданной температуре и атмосферном давлении для изначально покоящейся исходной смеси. Особо отмечено, что стандарт не распространяется на процессы распространения детонации. Также отмечено, что определяемые в стандарте величины неприменимы для проектирования взрывоустойчивых конструкций (использующихся для ограждения помещений с возможностью возникновения взрыва с целью его локализации в пределах помещения), а также для всех тех случаев, когда пламя может ускоряться в процессе турбулизации из-за находящихся на его пути препятствий.

В рассматриваемом стандарте под максимальным давлением взрыва и максимальной скоростью нарастания давления взрыва понимаются величины, определяемые для смесей горючего газа (пара) с воздухом (или инертного газа с воздухом) при варьировании концентрации горючего (пара). То есть термин «максимальное (ая)» относится не к одной конкретной смеси, а к набору смесей, в которых изменяется концентрация горючего газа (пара).

Основным принципом, реализующим положения рассматриваемого стандарта, является следующее. Исследуемая горючая смесь воспламеняется источником зажигания определенной мощности в центре реакционного сосуда. С помощью регистрирующей аппаратуры происходит запись изменения давления во времени в процессе сгорания исходной смеси. С помощью численной обработки

кривой «давление-время» для заданной смеси определяются соответствующие значения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва. Затем при варьировании концентрации горючего в исходной смеси определяются соответствующие максимальные величины определяемых параметров для данных горючего и окислителя.

Реакционный сосуд должен иметь либо цилиндрическую, либо сферическую форму. Объем сосуда должен составлять не менее $0,005 \text{ м}^3$. В случае использования цилиндрического реакционного сосуда отношение длины сосуда к его диаметру должно составлять 1. Реакционный сосуд и оборудование, смонтированное на нем (краны, источник зажигания, датчик давления и т. д.) должны выдерживать избыточное давление, развиваемое при горении, не менее 2 МПа.

Реакционный сосуд должен быть выполнен из нержавеющей стали или любого другого материала, не оказывающего каталитического действия на процесс распространения пламени, и не подверженного коррозии в результате взаимодействия с исследуемой газовой смесью и продуктами ее горения.

Оборудование для задания исходной горючей смеси должно обеспечивать погрешность задания горючего компонента не более 10 %(отн.) при его концентрации не более 2 %(об.) и 0,2 %(абс.) при его концентрации более 2 %(об.).

Источник зажигания должен располагаться в центре реакционного сосуда. Рекомендованными источниками зажигания являются электрическая искра или пережигаемая проволочка.

В том случае, если в качестве источника зажигания используется электрическая искра, предпочтительным материалом для электродов зажигания является нержавеющая сталь. Электроды представляют собой остrokонечные проводники с углом заточки концов $60 \pm 3^\circ$. Расстояния между электродами в искровом промежутке должно составлять 5 ± 1 мм. Электроды должны быть плотно установлены в реакционном сосуде с целью отсутствия утечек газа, в том числе при высоких давлениях, которые реализуются в процессе распространения пламени. Источник высокого напряжения для формирования искры должен

обеспечивать следующие характеристики: напряжение от 13 до 16 кВ и ток от 20 до 30 мА в момент образования искры. Первичная обмотка источника высокого напряжения должна быть соединена с электрической сетью с помощью таймера для установки требуемого времени разряда. Время разряда должно составлять 0,2 с. Если искра со временем разряда 0,2 с не приводит к воспламенению исследуемой смеси, зажигание следует повторить с увеличением времени разряда до 0,5 с. Мощность, выделяемая при искрообразовании в воздухе, должна составлять приблизительно 10 Вт.

В случае использования в качестве источника зажигания пережигаемой проволоки энергия, выделяемая в процессе пережигания, должна находиться в пределах от 10 до 20 Дж. Предпочтительным материалом для электродов зажигания являются нержавеющая сталь и латунь. Электроды должны располагаться параллельно друг другу на расстоянии 5 ± 1 мм. Пережигаемая проволока должна быть выполнена из нихрома, иметь диаметр в диапазоне от 0,05 до 0,2 мм и быть припаяна к электродам зажигания. При этом электроды зажигания должны быть размещены в реакционном сосуде таким образом, чтобы пережигаемая проволока находилась в центре сосуда.

Система регистрации давления при сгорании исходной смеси в реакционном сосуде состоит из следующих основных частей: а) датчика давления, который должен быть размещен непосредственно в реакционном сосуде таким образом, чтобы его чувствительный элемент и стенка сосуда находились в одной плоскости (датчик давления должен быть способен измерять давление до 2 Мпа); б) усилителя; в) системы регистрации сигнала с датчика давления, которая должна иметь разрядность не менее 12 бит, либо частоту дискретизации 20 кГц, или скорость кадрирования $500/t$, где t – время процесса горения (система регистрации давления должна иметь полосу пропускания не менее 10 кГц). При этом система регистрации давления должна иметь такую точность измерения, чтобы определять начальное и максимальное давление взрыва с точностью не менее 5 кПа.

Исследуемая газовая смесь может быть приготовлена по парциальным давлениям непосредственно в самом реакционном сосуде или в результате смешения потоков компонентов за пределами сосуда.

В случае задания исходной смеси по парциальным давлениям, реакционный сосуд и подводящие к нему газовые магистрали должны быть отвакуумированы до остаточного давления не более 0,5 кПа. Воздух, который остается в сосуде после завершения процесса вакуумирования, должен быть принят во внимание при задании компонентов исходной смеси. Система измерения давления в процессе подачи компонентов смеси в реакционный сосуд должна иметь погрешность определения давления не более 0,5 кПа. Даже в том случае, если объем подводящих к реакционному сосуду газовых магистралей с компонентами горючей смеси пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, необходимо их последовательно вакуумировать в процессе задания исходной смеси. Исследуемая смесь должна находиться не менее двух минут в реакционном сосуде после завершения процесса напуска компонентов с целью достижения ее неподвижности.

В течение серии экспериментов рост температуры стенок сосуда из-за распространения пламени не должен превышать 15 К. Остаточные пары воды в исследуемой смеси могут влиять на максимальную скорость нарастания давления взрыва, так что необходимо убедиться, что перед началом испытаний реакционный сосуд и подводящие магистрали очищены от водяного конденсата. В случае образования значительного количества сажи в процессе горения необходима очистка реакционного сосуда и электродов зажигания.

Вся процедура определения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва для каждого состава смеси должна выполняться не менее пяти раз. При определении максимального давления взрыва количество испытаний может быть уменьшено до трех при разнице полученных значений в трех испытаниях не более 50 кПа. Для максимальной скорости нарастания давления взрыва количество испытаний может быть уменьшено до трех при величине относительного стандартного отклонения не более 10 %.

Максимальное давление по каждой из кривых «давление-время» для заданного состава смеси может быть определено графическим или расчетным методом. Графическим методом максимальное давление взрыва может быть получено путем обработки графического изображения зависимости давления от времени. Расчетным методом максимальное давление взрыва может быть получено путем математической обработки массива данных, полученного с регистрирующей аппаратуры, с помощью специального программного обеспечения.

Максимальная скорость нарастания давления взрыва определяется путем дифференцирования (первая производная) зависимости «давление-время», полученной в результате проведения испытаний. При этом во многих случаях необходимо провести математическое «сглаживание» полученной зависимости с целью исключения возможных выбросов при последующем ее дифференцировании.

В общем случае последовательность определения определяемых параметров может быть описана следующим образом:

- выбирается на основе известных данных некоторое референсное значение концентрации горючего газа (пара), при котором ожидается максимальное для данной смеси давление взрыва или скорость нарастания давления взрыва (необязательно оба этих параметра достигаются при одной и той же концентрации горючего);

- для четырех смесей, концентрация горючего в которых составляет от референсного 0,8, 1,0, 1,2 и 1,4, проводится экспериментальное определение искомых параметров;

- для каждой из указанных смесей для трех или пяти экспериментов определяются средние значения искомых параметров;

- если максимальное значение одного из определяемых параметров соответствует границе выбранного диапазона концентраций (например, максимальное значение максимального давления взрыва получено для концентрации горючего 1,4 от референсного), то диапазон концентраций увеличивают в большую и меньшую сторону с шагом 0,2 от референсного;

– если максимальные значения определяемых параметров соответствуют выбранному диапазону концентраций горючего (значения параметров на краях диапазона меньше значений для концентраций горючего в середине диапазона), то каждый из интервалов (например, от 1,0 до 1,2 от референсного) делится пополам, и определение искомым параметров осуществляется для промежуточных точек (1,1 от референсного);

– описанная выше процедура осуществляется до тех пор, пока не будут достигнуты требуемые погрешности определения искомым параметров (для максимального давления взрыва – достижение погрешности измерения давления регистрирующей системой, для максимальной скорости нарастания давления взрыва – относительное стандартное отклонение менее 10 %), либо шаг изменения концентрации горючего газа будет менее погрешности задания исходной смеси.

Следует отметить, что аналогичный метод определения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва регламентирован ГОСТ 12.1.044-89* «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [33].

Для полноты анализа следует отметить наличие европейских стандартов для определения показателей пылевых взрывов [76-79].

Ниже рассмотрены методы определения нормальной скорости горения газопаровоздушных смесей. Необходимо отметить, что международные стандарты определения данного показателя отсутствуют.

При анализе будем использовать результаты работы В.В. Молькова [81].

На основе изучения отечественных и зарубежных работ, в частности известного обзора *G.E. Andrews* и *D. Bradley* [80], дан анализ и проведено сравнение различных методов определения нормальной скорости распространения пламени. Рассмотрены следующие методы: трубы; горелки (определение скорости горения по площади и углу наклона пламени, с использованием плоского пламени и по перепаду давления во фронте пламени); бомбы постоянного давления; бомбы постоянного объема (метод начального участка,

метод анемометрии, метод двух очагов, метод ионизационных датчиков, метод отношения плотностей, определение нормальной скорости по записи давления). При этом особое внимание обращено на физическую сущность и обоснованность методов. В результате анализа указанных методов сделан вывод о предпочтительности экономичного и точного метода бомбы постоянного объема, в том числе для определения максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва, а также зависимости нормальной скорости распространения пламени в широком диапазоне давлений, температур и концентраций горючего.

Метод трубы: общие положения [80-85].

Это один из первых методов определения нормальной скорости распространения пламени, примененный Малляром и ЛеШателье в 1883 году при зажигании у открытого конца. В настоящее время регистрация процесса распространения пламени в трубе осуществляется, как правило, с помощью скоростной киносъемки. Ранее применялись другие методы регистрации (пневматический, электрический) [81].

Методы горелки [85-89].

Способ измерения скорости горения с использованием пламени бунзеновской горелки является достаточно распространенным из-за своей простоты. Стационарное конусообразное пламя получают пропуская предварительно смешанную горючую газовую смесь через круглую трубку и зажигая ее на срезе горелки. Известны также горелки, где вместо обычных прямых трубок используются конусообразные, в виде сопла или щелевые.

Метод горелки: определение скорости горения по площади пламени [86-91].

На ранних стадиях развития науки о горении газов для получения значений нормальной скорости пламя аппроксимировали правильным конусом с базой, равной диаметру горелки. Предпринимались также попытки графического интегрирования поверхности пламени. Ясно, что такие методы являются достаточно грубыми. В целях устранения зон верхушки и края пламени используют метод вычисления площади усеченного конуса. Этот метод дает

воспроизводимые результаты для разных скоростей потока в горелке и горелок различного диаметра [91].

Метод горелки: определение скорости горения по углу наклона пламени [93-96].

Этот метод, известный как метод Михельсона, основан на использовании уравнения: $S_u = V_0 \sin \alpha_0$ и измерении угла α_0 для свежей смеси (здесь V_0 – скорость истечения смеси; α_0 – угол конуса пламени). Так как угол α_0 не визуализируется, то измеряется угол визуализируемого конуса. К сожалению, существует разница в углах шпирен, теневой и светящейся поверхности [92]. Для простой горелки, кроме прочего, трудно получить конус с прямой образующей (с одинаковым значением угла).

Метод горелки: метод плоского пламени [97-99].

При измерении малых скоростей горения вблизи пределов распространения пламени (до 3-4 см/с) применяют метод Эджертон-Паулинга [97-99]. Горелка Эджертон-Паулинга представляет собой трубку диаметром не менее 60 мм, заполненную капиллярами сечением ~ 1 мм и длиной ~ 25 мм (для этого используются гладкие и гофрированные металлические полосы) и стеклянными бусинками. Расстояние верхних концов капилляров до среза горелки около 8 мм. На горелку надета концентрическая труба с сеткой наверху, в которую подается азот или другой инертный газ. Регулированием высоты внешней трубы можно стабилизировать фронт пламени, сделав его практически горизонтальным, а спутный поток инертного газа устраняет тормозящее действие трения о стенки. Подобное устройство горелки позволяет разрушить параболическое распределение скорости и сформировать низкоскоростной газовый поток с однородным распределением скорости. Искомую величину S_u определяют по объемному расходу газа и площади плоского пламени.

Метод горелки: метод перепада давления во фронте пламени [101-103].

Известный факт превышения давлением в свежей смеси давления в продуктах сгорания разность давлений Δp может быть использован для определения S_u . Для измерений могут применяться микротрубки Пито [101]. Метод определения

S_u по Δp использовался в [102] для определения нормальной скорости горения водородно- и ацетилено- кислородных пламен. Полученные значения скоростей в два раза ниже определенных традиционным методом горелки. Причина этого, по-видимому, в том, что метод использует одномерное приближение. Для получения более точных значений S_u необходимо учитывать расширение трубки тока [103].

В заключение обзора по методам определения нормальной скорости распространения пламени с применением горелок укажем их основной недостаток большие практические трудности применения метода при давлениях выше и ниже атмосферного. Снижая давление в газовых баллонах, удалось осуществить измерения S_u с использованием горелки лишь до давлений на 20 мм рт.ст. ниже атмосферного [104, 105]. Говоря о перспективах развития метода горелки, авторы [80] указывают на необходимость использования уравнений для определения S_u относительно поверхности «холодного газа». Для определения этой поверхности предлагается применять интерферометрические или термопарные методы, а также проводить расчеты уравнения количества движения к трубке тока, обнаруживаемой трассированием частицами.

Метод бомбы постоянного давления [106-108].

Метод, при котором распространение сферического пламени в условиях свободного расширения продуктов сгорания осуществлялось при воспламенении горючей смеси в оболочке мыльного пузыря, разработал и впервые использовал Стивенс [106]. Основным преимуществом метода мыльного пузыря является возможность экспериментального определения отношения плотностей, исходя из соображений сохранения массы газа внутри оболочки. Основным недостатком метода является его низкая точность. Другой недостаток метода мыльного пузыря связан с тем, что нельзя избежать влияния влажности, которая к тому же не контролируется. Практически нельзя использовать метод для смесей, содержащих CO , чувствительных к ничтожным примесям воды и водосодержащих веществ. Существует также опасность влияния мыльной пленки на реакции в пламени. Состав смеси необходимо определять непосредственно перед экспериментом, так как смесь диффундирует через мыльную пленку.

Избавиться от большинства указанных недостатков позволяет модификация метода бомбы постоянного давления, предложенная Прайсом и Поттером [107]. В ней мыльный пузырь заменен на эластичную резиновую оболочку. Для оболочек малого размера ($r \leq 50$ мм) необходимо учитывать толщину фронта пламени. В противном случае полученное значение S_u будет меньше действительного (при радиусе ~ 25 мм на ~ 20 % [80]).

Помещая эластичную оболочку в достаточно большой металлический герметичный кожух, измерения данным методом можно производить при давлениях меньше и больше атмосферного. Так, в работе [106] эксперименты проводились в интервале давлений от 200 до 2530 мм рт.ст.

С точки зрения изучения зависимости S_u от давления метод бомбы постоянного давления имеет некоторое преимущество по сравнению с методом горелки. Однако он оказывается практически непригодным для изучения температурной зависимости скорости горения в широком диапазоне, особенно при использовании в качестве оболочки мыльного пузыря.

Метод бомбы постоянного объема: общие положения [80,87,104-105].

Ниже описаны несколько методов определения нормальной скорости распространения пламени, объединенные тем, что горючая смесь при их использовании находится в жесткой оболочке с центральным источником зажигания. Близко к точке зажигания кривизна пламени вызывает уменьшение скорости горения [87], однако, если используется сосуд диаметром ≥ 25 см, то в процессе распространения от искры фронт пламени приближается к одномерной плоскости [80]. Характерными преимуществами метода бомбы постоянного объема являются возможность устанавливать любые давления и температуры, а также использовать небольшие количества горючей смеси. Последнее приобретает особую важность при исследованиях с токсичными газами.

Метод бомбы постоянного объема: метод начального участка [109-111].

Данный метод основан на том, что при распространении пламени до $0,25-0,30$ радиуса бомбы состояние свежей смеси и продуктов сгорания

изменяется незначительно, а, следовательно, процесс горения можно считать изобарическим. При этом величину S_u вычисляют по формуле:

$$S_u = \frac{S_s}{E_i}, \quad (2.1)$$

где E_i – коэффициент расширения продуктов сгорания при постоянном давлении, определяемый, например, из термодинамического расчета по нелинейным алгебраическим уравнениям термодинамического закона действующих масс и сохранения массы элементов; S_s – видимая скорость пламени. Метод начального участка особенно перспективен при высоких давлениях, когда технические и принципиальные трудности ограничивают применение методов горелки и бомбы постоянного давления [109]. Характерной особенностью метода начального участка является – возможность определения нормальной скорости пламени по экспериментальным данным – видимой скорости пламени S_s и конечному давлению p_e .

Метод бомбы постоянного объема: метод анемометрии [112-113].

Нормальная скорость распространения пламени вычисляется по формуле: $S_u = S_s - S_g$. Видимая скорость пламени (S_s) определяется фотографированием пламени. Использование калиброванной накаливаемой проволоки в качестве анемометра для измерения скорости газа перед фронтом пламени (S_g) описано в работе [113]. Основным недостатком метода анемометрии заключается в сложности калибровки, тем более что в каждом опыте проволока расплавляется от соприкосновения с высокотемпературными продуктами сгорания и ее необходимо менять.

Метод бомбы постоянного объема: метод двух очагов [80,114-115].

Принцип этого метода, впервые описанного в [114], заключается в том, что при сближении двух очагов пламени скорость газа в средней точке на линии, соединяющей центры очагов (источники зажигания), равна нулю, и видимая скорость пламени стремится к нормальной скорости при сближении очагов. В [80] показано, что метод двух очагов, описанный в [115], является удобным и обладает приемлемой точностью. Результаты слабо зависят от расстояния между источниками, если очаг полностью развился. Как обнаружено, наибольшее значение

имеют последние 5 мм распространения пламени. Неодновременность воспламенения является одним из основных недостатков данного метода, особенно сказывающимся при больших скоростях распространения пламени. Это связано с тем, что точные измерения можно произвести лишь при одинаковых размерах очагов. Если же один очаг больше, чем другой, то больший охватывает меньший, что делает невозможным детальные измерения. Такое явление приводит к аномально высоким значениям S_u . Поэтому сделан вывод о целесообразности использования данного метода для определения нормальной скорости до значений $S_u \sim 100$ см/с при современном уровне синхронизации источников зажигания. Ошибка метода двух очагов составляет $\pm 5\%$ [112].

Метод бомбы постоянного объема: метод ионизационных датчиков [116,117].

В работе [116] методом постоянного объема изучалась барическая зависимость ламинарной скорости распространения пламени в диапазоне от 0,02 до 2,00 МПа. Для определения видимой скорости пламени (S_s) использовались два ионизационных датчика. Для воздушных смесей использовалась формула:

$$S_u = \frac{S_s}{E_i}. \quad (2.2)$$

Данный метод является модификацией метода начального участка. Система двух одинаковых ионизационных датчиков, каждый из которых включен в идентичную цепь, построена так, что при прохождении пламенем первого ионизационного промежутка (зазор $\sim 4,7$ мм между молибденовыми электродами диаметром 1,5 мм, на которые подано постоянное напряжение 180 В) осциллограф фиксирует сигнал. При прохождении второго ионизационного зазора сигнал снимается. Зная расстояние между датчиками временной интервал между их срабатываниями, нетрудно определить S_s .

Метод обладает рядом недостатков. Наличие электродов искажает одномерную газодинамику пламени. От этого можно частично избавиться, поместив датчик на одной линии с источником зажигания по разные от него

стороны. Однако несферичность распространения волны горения будет приводить в этом случае к значительным ошибкам.

Метод бомбы постоянного объема: метод отношения плотностей [118-120].

Выше было показано, что нормальная скорость горения может быть определена методом начального участка. Пренебрежение толщиной фронта может приводить к значительному занижению S_u , особенно при малых значениях радиуса сферы пламени. Это объясняется тем, что при относительно малой толщине фронта в сравнении с радиусом пламени средняя плотность газа во фронте в несколько раз больше плотности продуктов сгорания.

Метод обратной задачи: определение зависимости нормальной скорости горения от состава свежей смеси, давления и температуры [121,122].

Одной из основных целей работы [121] была оценка возможностей метода бомбы постоянного объема при использовании для определения S_u практически всей записи изменения давления в процессе развития горения в бомбе. Для этого было необходимо, во-первых, получить надежные уравнения, описывающие развитие процесса, и, во-вторых, обеспечить точные измерения распространения пламени и давления в процессе развития взрыва. Для получения барической и температурной зависимости S_u авторы [121] использовали метод, основанный на предположении адиабатичности сжатия свежей смеси. Обнаружено немонотонное изменение скорости горения с увеличением давления – барический показатель принимает как положительные, так и отрицательные значения. Оцененная авторами [121] максимальная ошибка составляет $\pm 6\%$.

Аналогичный подход был использован в работе [122], в которой описано получение методом бомбы постоянного объема (диаметром 16,02 см, как и в [55]) ламинарных скоростей горения стехиометрической метановоздушной смеси в широком диапазоне давлений и температур. В этом исследовании в целях получения возможно более точного результата учтены эффекты толщины фронта пламени, неоднородности плотности газа за волной горения и движения продуктов

сгорания. Как показал анализ, экспериментальная ошибка в диапазоне давлений $1,1 < \frac{P}{P_i} < 6,0$ составляет не более 5 %, вне этого диапазона – не более 9 %.

Метод бомбы постоянного объема: определение нормальной скорости по записи давления [123, 124]

Метод определения нормальной скорости распространения пламени по экспериментальным записям $p(t)$ для любого момента времени в процессе горения газовой смеси внутри бомбы постоянного объема впервые был предложен Фламмом и Махе [123]. Регистрация давления датчиком является более простым и точным приемом в сравнении, например, с покадровой съемкой пламени, особенно если собственное свечение пламени слишком сильное или слабое. Поэтому представляется целесообразным использовать уравнения для определения нормальной скорости, содержащие производную только давления. Экспериментальную же зависимость $r_b(t)$ целесообразно использовать как контрольную и сравнивать ее с расчетной зависимостью для получения надежных результатов и проверки применимости используемой модели.

Для расчета скорости горения в опытах при высоких давлениях, когда возникают трудности в применении оптических окон для фотографирования пламени, а также в измерениях радиуса пламени из-за слабого или сильного свечения продуктов сгорания, в работе [124] выведено уравнение с одной производной, производной давления по времени. Нормальная скорость определялась для каждого момента дефлаграционного сгорания по экспериментальным значениям давления и скорости нарастания давления.

Метод бомбы постоянного объема: метод оптимизации [33, 121, 122, 126–128].

Настоящий метод стандартизован в России для определения нормальной скорости распространения пламени [33]. Одно из основных отличий данного метода от «поточечного» определения нормальной скорости по записи давления в последнем из описанных выше методов заключается в следующем. Расчетная зависимость «давление-время» оптимизируется методом обратной задачи

по полной экспериментальной зависимости «давление-время» одновременно по всем точкам с использованием двух параметров – начального значения нормальной скорости распространения пламени S_{ui} и термокинетического показателя (ϵ). Впервые этот подход, обладающий высокой информативностью и экономичностью, был использован в работе 1981 г. [125]. Данный метод представляется наименее трудоемким в экспериментальном плане и в тоже время достаточно точным (погрешность порядка 5 %) для определения нормальной скорости горения в широком диапазоне давлений и температур.

Определить зависимости нормальной скорости пламени и от давления, и от температуры горючей смеси методом бомбы постоянного объема можно при проведении серии экспериментов различающихся, в частности, начальным давлением [126, 127]. Такой подход применялся Роллисом и др. [121] для определения температурной и барической зависимости скорости распространения ацетилено-воздушного пламени, а также Гарфортон и Роллисом [122] для стехиометрического метано-воздушного пламени.

Выше представлен обзор экспериментальных методов определения нормальных скоростей распространения пламени в горючих однородных гомогенных газовых смесях. Показано, что данное направление науки о горении постоянно совершенствуется. Особое внимание уделяется точности определения скорости горения различными методами. Развиваются и совершенствуются модели процесса горения. Можно выделить проявившуюся в последнее время «теоретизацию» экспериментальных методов, измерение скоростей горения по которым предполагает использование достаточно сложных математических моделей, требующих знания ряда термодинамических параметров. Особенно это относится к методу бомбы постоянного объема с использованием экспериментальных данных в течение всего процесса развития горения в бомбе.

По совокупности возможностей и объему использования в последние годы различными группами исследователей из разных мира, по нашему мнению, преимущество следует отдать методу бомбы постоянного объема, на перспективность которого указывает и многообразие его модификаций. В частности,

он очень экономичен и достаточно точен при исследовании зависимости скорости горения от давления, температуры и содержания горючего в смеси.

Несомненно, экспериментальные методы определения нормальных скоростей будут развиваться и далее. В качестве одного из направлений развития можно указать использование более сложной, но более точной методики расчета динамики дефлаграционного сгорания газа в сферическом сосуде, изложенной в [128].

Важно отметить, что стандартом [33] также регламентирован метод экспериментального определения максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва газо- и паровоздушных смесей. При этом испытания проводят на установке и в соответствии с методикой, регламентированной стандартом [33] для определения нормальной скорости распространения пламени в части экспериментального определения зависимости «давление-время» при сгорании газо- и паровоздушной смеси в замкнутом сосуде. За максимальное давление взрыва исследуемой газо- и паровоздушной смеси при известных значениях начального давления и температуры принимают наибольшее давление взрыва, полученное в процессе испытаний при различных концентрациях горючего в смеси. За максимальную скорость нарастания давления принимают наибольшее значение тангенса угла наклона касательной к экспериментальной зависимости «давление-время», полученное в процессе испытаний при различных концентрациях горючего в смеси.

Таким образом, по результатам представленного выше анализа, в части выбора экспериментальной методики определения максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости распространения пламени газо- и паровоздушных смесей, по всей видимости, в целях максимальной гармонизации с международными стандартами, а также принимая во внимание представленные в научной печати методы определения указанных показателей, следует остановиться на методе бомбы постоянного объема, который регламентирован российским стандартом [33]. Указанный метод в части определения максимального давления взрыва и максимальной скорости

нарастания давления взрыва регламентирован европейским стандартом [75]. Особо отметим то обстоятельство, что в рамках предложенного подхода одна установка, основой которой является замкнутый сосуд сферической формы, позволит определять все указанные выше показатели пожаровзрывоопасности газо- и паровоздушных смесей, а именно: максимальную скорость нарастания давления взрыва, максимальное давление взрыва и нормальную скорость горения.

2.2 Методика определения характеристик горения горючих газовых смесей сложного состава

На основе проведенного анализа выбрана методика экспериментального определения характеристик горения горючих газовых смесей сложного состава, реализующая стандарт [33], основные положения которого изложены ниже.

Экспериментальные исследования по определению указанных характеристик были проведены на экспериментальной установке «Вариант», схема которой приведена на рисунке 2.1. Установка позволяет определять максимальное давление взрыва, а также максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость распространения пламени путем математической обработки экспериментально полученной в процессе регистрации давления при горении исследуемой газовой смеси в замкнутом сосуде кривой «давление-время».

Эксперименты на установке «Вариант» проводят при общем начальном давлении газовой смеси до 4 МПа и начальной температуре до 473 К. Реакционный сосуд (4) имеет объем 4,2 дм³, сделан из нержавеющей стали, близок по форме к сфере, с внутренним диаметром 0,2 м. Установка включает в себя также систему приготовления парогазовых смесей (11), обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда, и подачу в него отдельных компонентов газовой смеси. Глубина откачки определяется вакуумметром (12) класса точности 0,25. Реактор и газовые коммуникации перед каждым опытом вакуумируют до остаточного давления не более 0,5 кПа вакуумным насосом 2НВР-5ДМ (10).

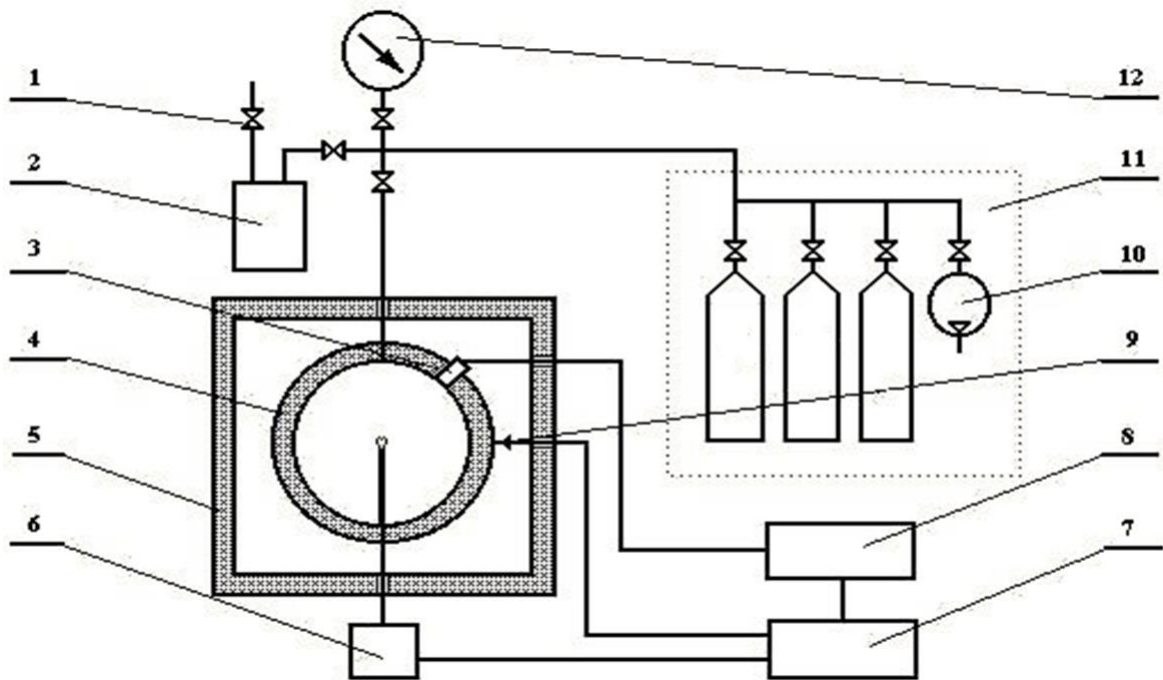


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки «Вариант»:
 1 – газовый кран; 2 – парогенератор; 3 – датчик давления; 4 – реакционный сосуд;
 5 – термостат; 6 – система зажигания; 7 – пульт управления; 8 – АЦП;
 9 – термопара; 10 – вакуумный насос; 11 – система приготовления
 парогазовой смеси; 12 –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

После вакуумирования реактора задавалась исследуемая смесь по парциальным давлениям. Вначале подавали требуемое количество горючего газа и ингибитора. При изучении горения в воздухе далее подавали воздух до атмосферного давления. При горении в азотокислородных окислительных средах с концентрацией O_2 15 и 25 %(об.) вначале подавали требуемое количество добавочного азота или кислорода соответственно, а, затем, воздух до атмосферного давления. Требуемые количества добавочного азота и кислорода и соответствующие количества воздуха рассчитывали по формулам:

– для случая сред с повышенным содержанием кислорода

$$C_{\text{возд}} = (100 - C_{\Gamma} - C_{\Phi}) \frac{(1 - \mu_{O_2})}{(1 - \mu_{O_2, \text{возд}})}, \quad (2.3)$$

$$C_{O_2} = 100 - C_{\Gamma} - C_{\Phi} - C_{\text{возд}}, \quad (2.4)$$

– для случая сред с пониженным содержанием кислорода

$$C_{N_2} = (100 - C_{\Gamma} - C_{\Phi}) \left(1 - \frac{\mu_{O_2}}{\mu_{O_2, \text{ВОЗД}}}\right), \quad (2.5)$$

$$C_{\text{ВОЗД}} = 100 - C_{\Gamma} - C_{\Phi} - C_{N_2 \text{ДОБ}}. \quad (2.6)$$

где $C_{\text{ВОЗД}}$ – количество добавляемого в реакционный сосуд воздуха, %(об.); C_{O_2} , C_{N_2} – количества добавочного кислорода и азота соответственно, % (об.); C_{Γ} , C_{Φ} – количества горючего и флегматизатора в смеси, %(об.); μ_{O_2} , $\mu_{O_2, \text{ВОЗД}}$ – мольные доли кислорода в исследуемой азотокислородной окислительной среде (0,15; 0,206 или 0,25 соответственно) и в воздухе (0,206).

Состав смесей, для которых определяли характеристики горения, находили следующим образом (рисунок 2.2). При заданной концентрации флегматизатора C_d соответствующую величину содержания горючего (водорода или метана) C_f находили по формуле:

$$C_f = \frac{100 - C_d}{1 + \frac{100}{C_{O_2}} \beta}, \quad (2.7)$$

где C_{O_2} – концентрация кислорода в воздухе, равная 20,6 %(об); β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания горючего компонента до CO_2 и H_2O , считая флегматизатор инертным веществом ($\beta = n_C + n_H/4$).

Установлено, что для формирования равномерной газовой среды достаточно подать компоненты в реакционный сосуд и выдержать приготовленную смесь в течение не менее 5 мин.

Для формирования сферического фронта пламени источник зажигания установлен в центре сосуда. В качестве источника зажигания возможно использование пережигаемой нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм и длиной 3 ± 1 мм, расположенной в центре реакционного сосуда. Для пережигания проволоки на нее подается напряжение питания 42 ± 2 В от системы зажигания (см. рисунок 2.1). Данная система обеспечивает энергию зажигания 8–10 Дж. Возможно также использование искрового зажигания в центре реактора.

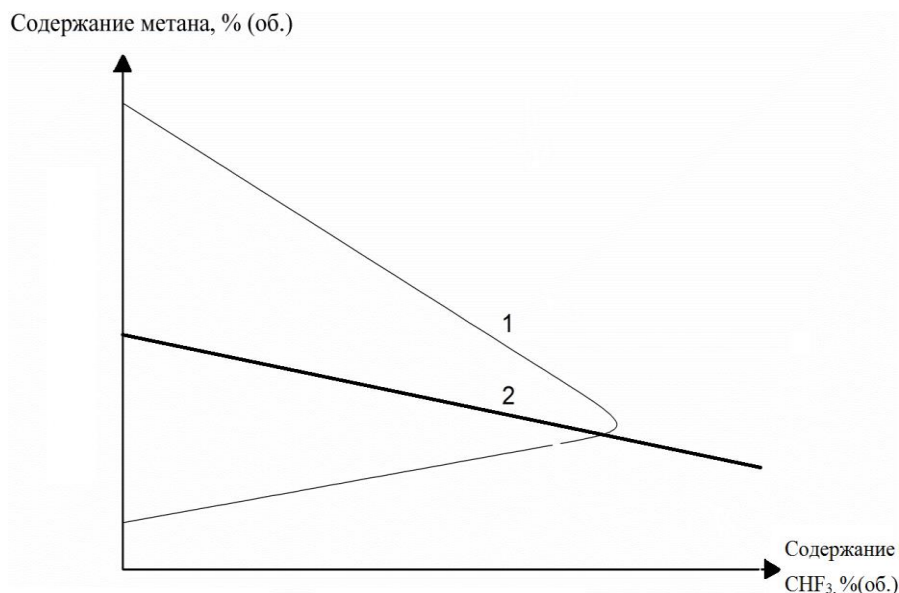


Рисунок 2.2 – Типичная кривая флегматизации горючего фторированным углеводородом:
 1 – кривая флегматизации;
 2 – прямая, являющаяся графиком зависимости (2.7)

В этом случае система представляет собой блок искрового зажигания «Искра – 2», обеспечивающий регулируемую энергию разряда от 7 мДж до 2 Дж. Из анализа имеющихся в литературе экспериментальных данных о минимальных энергиях зажигания водородсодержащих и метансодержащих смесей в качестве энергии зажигания была выбрана энергия в 2 Дж. Эта энергия заметно превосходит все имеющиеся в литературе данные по минимальным энергиям зажигания водородсодержащих и метансодержащих смесей.

Развиваемое при горении в замкнутом сосуде давление регистрируется с помощью быстродействующего тензометрического датчика давления «Карат ДИ» с постоянной времени не более 10^{-3} с. Сигнал с датчика давления подается на АЦП Е14-440 с максимальной частотой преобразования 400 кГц и далее на компьютер. Пульт управления (см. поз. 7 на рисунке 2.1) обеспечивает синхронную работу источника зажигания и системы регистрации. Для удаления из реактора продуктов горения используют вакуумный насос. Горючими газами служили водород и метан. В качестве флегматизаторов использовали пentaфторэтан (C_2F_5H), трифторметан (CF_3H) и перфторбутан (C_4F_{10}).

2.3 Оценка погрешности измерений

В экспериментах по определению характеристик горения горючих газовых смесей сложного состава в замкнутом сосуде определялись максимальное давление взрыва, а также максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость распространения пламени путем математической обработки экспериментально полученной в процессе регистрации давления при горении исследуемой газовой смеси в замкнутом сосуде кривой «давление-время». Необходимо оценить погрешности определения этих величин, методика определения которых приведена ниже, за исключением погрешности определения нормальной скорости распространения пламени, которая, как это показано в работе [125], составляет порядка 15 %. При этом более детально описаны процедуры нахождения искомых параметров.

Список условных обозначений: γ – класс точности прибора; Δx – доверительный интервал; α – доверительная вероятность; σ_x – среднеквадратическая погрешность; h – предельная приборная погрешность; x_n – нормирующее значение измеряемой прибором величины; n – число делений шкалы прибора; d – цена деления прибора; Δy_{Σ} – суммарная погрешность при измерении выходного сигнала с помощью АЦП; Δy_{kv} – шаг квантования при измерении выходного сигнала с помощью АЦП; m – число уровней квантования выходного сигнала; T – полное время измерения выходного сигнала; Δt_{σ} – время дискретизации АЦП при измерении выходного сигнала; f – частота дискретизации АЦП при измерении выходного сигнала; U – напряжение выходного сигнала, снимаемое с образцового сопротивления; R – значение образцового сопротивления; I – выходной сигнал постоянного тока.

Оценка погрешности измерения давления образцовым манометром.

Для калибровки датчика давления «Карат ДИ» 1,6 МПа использовался образцовый манометр следующих характеристик: класс точности $\gamma = 0,4$;

диапазон измерения избыточного давления $x_n = 1,0$ МПа; число делений $n = 250$. Отсюда находим цену деления манометра: $d = x_n / n = 0,004$ МПа.

Погрешность отсчета, связанная с округлением, зависит от того, до какой доли деления шкалы производится округление, а также от размеров деления. Как правило, нет смысла оценивать доли деления, меньшие 0,2 деления шкалы. Среднеквадратическую ошибку отсчета ($\sigma_{отсч}$) можно принять равной третьей части той доли деления, которая оценивается. Отсюда находим среднеквадратическую погрешность отсчета по шкале манометра:

$$\sigma_{отсч} = d/3 = 0,0013 \text{ МПа} = 1,3 \text{ кПа.}$$

Находим предельную приборную погрешность манометра:

$$h_{ман} = x_n \times \frac{\gamma}{100} = 0,004 \text{ МПа} = 4 \text{ кПа.}$$

В таблице 2.1 приведены соответствия между некоторыми доверительными вероятностями и доверительными интервалами [129].

Таблица 2.1 – Зависимость доверительной вероятности от ширины доверительного интервала

Погрешность, Δx	0	$0,5 \sigma_x^-$	σ_x^-	$1,5 \sigma_x^-$	$2 \sigma_x^-$	$2,5 \sigma_x^-$	$3 \sigma_x^-$
Доверительная вероятность, α	0	0,4	0,7	0,9	0,95	0,99	0,997

Как известно, величина $h_{ман}$ определяет максимальное значение суммарной погрешности, то есть учитывает как систематическую, так и случайную погрешности прибора. Погрешность исправного прибора не должна превышать $h_{ман}$. Согласно таблице 2.1 практически все отсчеты, а именно 99,7 %, заключены в интервале $\pm 3 \sigma_x^-$, а по данным прибора в интервале $\pm h$. Отсюда находим среднеквадратическую погрешность показаний прибора ($\sigma_{показ}$), определяемую разбросом показаний приборов данного типа $\sigma_{показ} \approx h / 3 = 0,0013 \text{ МПа} = 1,3 \text{ кПа}$. В качестве окончательной оценки приборной погрешности выберем ту из величин ($\sigma_{показ}$ или $\sigma_{отсч}$), которая больше: $\sigma_{приб} = \max(\sigma_{отсч}, \sigma_{показ}) = 1,3 \text{ кПа}$.

Оценка погрешности измерения выходного сигнала датчика давления «Карат ДИ».

Оценку погрешности выполнили с учетом схемы включения датчика, приведенной на рисунке 2.3.

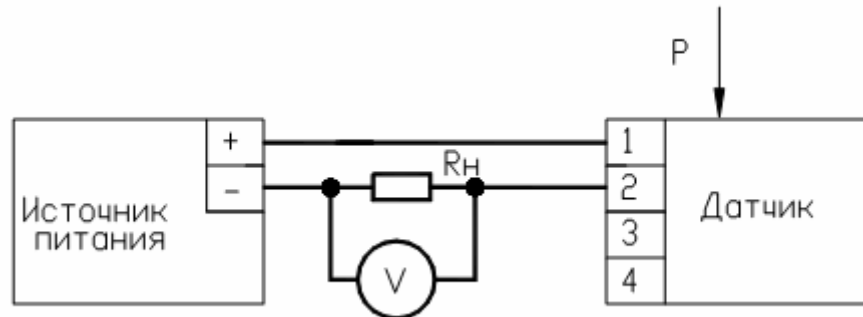


Рисунок 2.3 – Схема включения датчика давления «Карат ДИ» при калибровке

При калибровке датчик нагружается давлением, которое фиксируется образцовым манометром. Выходной сигнал датчика измеряется образцовым вольтметром. В работе в качестве вольтметра использовался прибор АЦП L-Card E14-440. Погрешность измерения выходного сигнала датчика давления складывается из погрешности выходного сигнала датчика и из погрешности измерения напряжения аналого-цифровым преобразователем. Погрешностью измерения сопротивления, с которого снимается сигнал, пренебрегаем в силу ее относительной малости.

Оценим погрешность измерения напряжения с помощью АЦП. Как известно, $2 \Delta u_{\Sigma} = \Delta u_{кв}$. Величина $\Delta u_{кв}$ определяется как $(y_{\max} - y_{\min})/m$. Число уровней квантования выходного сигнала в свою очередь оценивается как $m = T / \Delta t_{\delta}$, а величина $\Delta t_{\delta} = 1/f$. При калибровке датчика давления использовались следующие параметры регистрации выходного сигнала: $f = 2000$ Гц, то есть $\Delta t_{\delta} = 500$ мкс; полное время измерения выходного сигнала при заданном давлении $T \approx 60$ с, отсюда число уровней квантования $m = 1,2 \cdot 10^6$. В силу того, что измеряется квазистатическая величина, $(y_{\max} - y_{\min})$ не превышает 5 мВ, а m – велико, погрешностью измерения напряжения с помощью АЦП пренебрегаем.

Оценим погрешность выходного сигнала датчика. Предел допускаемой основной погрешности использовавшегося в работе датчика «Карат ДИ» $\gamma = 0,25$. Диапазон измерения выходного сигнала $\Delta U = \Delta I \cdot R$, (здесь $\Delta I = 16$ мА – диапазон выходного сигнала постоянного тока). Значение образцового сопротивления $R = (250,0 \pm 0,1)$ Ом. Отсюда $\Delta U = 4$ В. В результате находим предельную погрешность выходного сигнала датчика давления: $h_{дат} = \Delta U \gamma / 100 = 0,01$ В. Далее в соответствии с таблицей 2.1 находим среднеквадратическую погрешность выходного сигнала датчика: $\sigma_{дат} = h_{дат} / 3 = 0,0033$ В.

Погрешность определения давления с помощью линейной аппроксимации зависимости показаний выходного сигнала датчика от давления.

На рисунке 2.4 представлена зависимость выходного сигнала датчика давления «Карат ДИ» от приложенного давления.

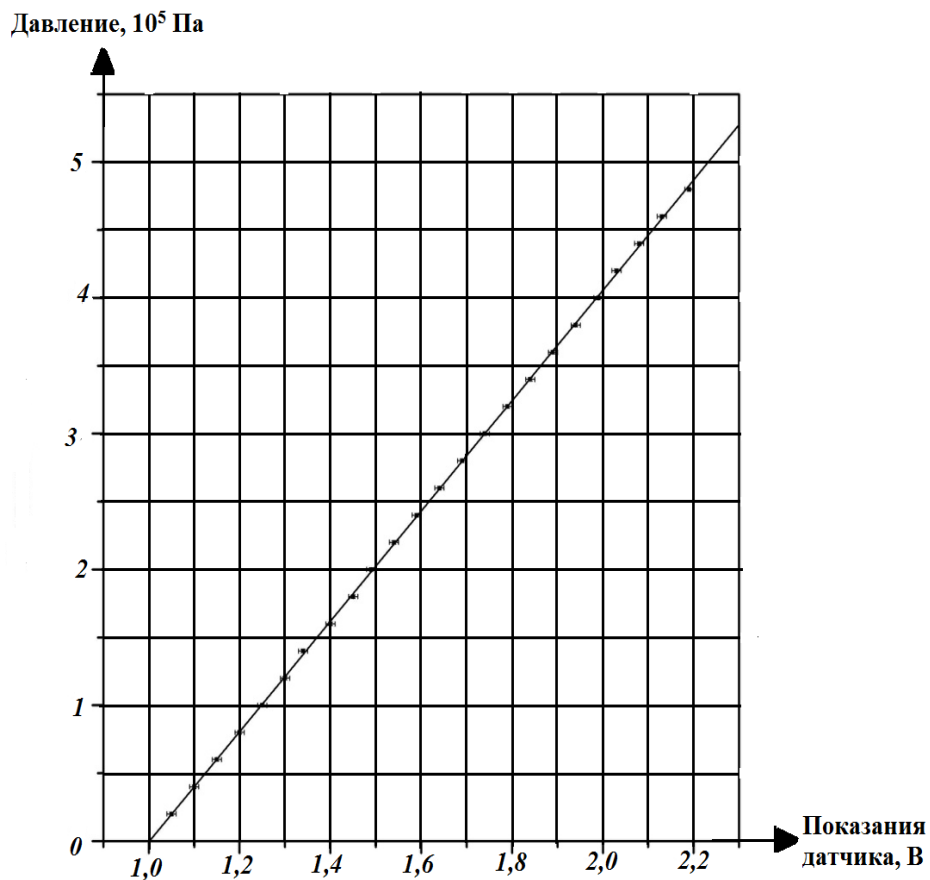


Рисунок 2.4 – Зависимость выходного сигнала датчика «Карат ДИ» от приложенного давления

Представленная на рисунке 2.4 зависимость была получена следующим способом. С помощью образцового манометра на входе датчика задают измеряемое давление, а с помощью образцового вольтметра измеряют выходной сигнал датчика. Чтобы использовать полученную зависимость для вычисления давления по показаниям датчика во всем диапазоне измеряемых давлений, указанная зависимость была аппроксимирована линией, уравнение которой имеет вид: $P = A + B \cdot U$, (здесь: U – напряжение, регистрируемое на образцовом сопротивлении с помощью АЦП; A и B – эмпирические коэффициенты, полученные по методу наименьших квадратов). Значения A и B , а также их абсолютные погрешности представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Коэффициенты линейной аппроксимации зависимости давления, приложенного к датчику, от выходного напряжения

Значения эмпирических коэффициентов		Абсолютные погрешности коэффициентов		Среднеквадратическая погрешность, σ_x , МПа	Коэффициент корреляции, R
A , МПа	B , МПа/В	ΔA , МПа	ΔB , МПа/В		
-0,41	0,41	0,0013	0,0008	0,0015	0,99995

Среднеквадратическая погрешность (σ_x) характеризует отклонение экспериментальных точек от полученной линейной аппроксимации. Для определения среднеквадратических отклонений величин A и B воспользуемся данными из таблицы 2.2. Примем $\Delta A = \sigma_A$, $\Delta B = \sigma_B$, при этом доверительная вероятность α попадания измеряемой величины в интервалы $(A - \Delta A; A + \Delta A)$ и $(B - \Delta B; B + \Delta B)$ составляет 0,7. Выбранная доверительная вероятность $\alpha = 0,7$ и соответствующий ей доверительный интервал являются стандартными для определения абсолютных погрешностей измеряемых величин. Определим теперь вклад погрешностей величин A , B , U в итоговую погрешность определения давления P по зависимости: $P = A + U \cdot B$.

Среднеквадратическая погрешность определения величины P , обусловленная изменением величины B на ее погрешность ΔB определяется выражением:

$$\sigma_{pB} = \left| \frac{\partial P}{\partial B} \right| * \sigma_B = \bar{U} * \sigma_B = \bar{U} * 0,0008 \text{ МПа/В.}$$

Аналогично определяются среднеквадратические погрешности определения величины P , обусловленные изменением величин A и U на их погрешности ΔA и $h_{\text{дам}}$ соответственно:

$$\sigma_{pA} = \left| \frac{\partial P}{\partial A} \right| * \sigma_A = \sigma_A = 0,0013 \text{ МПа,}$$

$$\sigma_{pU} = \left| \frac{\partial P}{\partial U} \right| * \sigma_U = \bar{B} * \sigma_U = 0,41 \text{ МПа/В} * 0,0033 \text{ В} = 0,0014 \text{ МПа.}$$

Результирующая среднеквадратичная погрешность (σ_p) вычисляется по формуле:

$$\sigma_p = \sqrt{(\sigma_{pA})^2 + (\sigma_{pB})^2 + (\sigma_{pU})^2} = \sqrt{0,00000365 + (\bar{U} * 0,0008 \text{ МПа/В} / \text{В})^2}.$$

Также отметим, что в погрешность определения давления также вносит вклад погрешность измерения напряжения с помощью АЦП, которую при малых временах процесса необходимо учитывать. В данном случае $y_{\text{max}} = P_{\text{max}}$ – максимальное давление взрыва, развиваемое при горении в замкнутом сосуде; $y_{\text{min}} = P_{\text{min}} = P_0$ – начальное давление при проведении опытов, то есть, атмосферное давление. При этом T – время процесса горения, которое определяется как время роста давления от исходной величины P_0 до максимального значения P_{max} . Частота дискретизации f и Δt_0 остаются неизменными. Тогда суммарная погрешность определения давления, обусловленная АЦП, будет равна: $\Delta P_{\Sigma} = (P_{\text{max}} - P_{\text{min}}) * \frac{\Delta t_0}{2T}$.

Как и раньше, принимаем доверительную вероятность α попадания измеряемого давления P в интервал $(P - \Delta P_{\Sigma}; P + \Delta P_{\Sigma})$ равной 0,7, а среднеквадратическую погрешность P , обусловленную АЦП, примем: $\sigma_{\text{АЦП}} = \Delta P_{\Sigma}$.

Результирующая среднеквадратическая погрешность измерения давления, обусловленная всеми указанными выше факторами, вычисляется по формуле:

$$\sigma_{P\Sigma} = \sqrt{(\sigma_{АЦП})^2 + (\sigma_{\bar{p}})^2} =$$

$$= \sqrt{(P_{\max} - P_{\min})^2 * \frac{\Delta t_{\partial}^2}{4T^2} + 0,00000365 + (\bar{U} * 0,0008 \text{ МПа} / B)^2}.$$

Оценка погрешности измерения разрежения образцовым вакуумметром.

Для задания горючей смеси в реакционном сосуде экспериментальной установки использовался образцовый вакуумметр со следующими характеристиками: класс точности $\gamma = 0,25$; диапазон измерения разрежения $x_n = 0,1$ МПа; число делений $n = 400$. Отсюда находим цену деления вакуумметра: $d = x_n / n = 0,00025 \text{ МПа} = 0,25$ кПа.

Так как размер деления вакуумметра не превышает 1 мм, то примем $\sigma_{\text{отсч}} = d = 0,00025$ МПа. Далее, следуя методике, изложенной выше, находим $h_{\text{вак}} = x_n \gamma / 100 = 0,00025 \text{ МПа} = 0,25$ кПа, $\sigma_{\text{показ}} \approx h/3 = 8,3 * 10^{-5}$ МПа = 0,083 кПа. В качестве окончательной оценки приборной погрешности выберем ту из величин ($\sigma_{\text{показ}}$ или $\sigma_{\text{отсч}}$), которая наибольшая: $\sigma_{\text{приб}} = \max(\sigma_{\text{отсч}}, \sigma_{\text{показ}}) = 2,5 * 10^{-5}$ МПа = 0,25 кПа.

Определение погрешности измерения концентрации флегматизатора.

В связи с тем, что зависимости определяемых характеристик горения горючих газовых смесей сложного состава обычно строят в координатах F (значение определяемой характеристики горения) – C_d (концентрация флегматизатора), а размерность этих величин в указанной координатной плоскости есть 1 %(об.), то следует привести погрешности, даваемые образцовым вакуумметром, к этой единице. Как было показано, погрешность $\sigma_{\text{приб}}$, даваемая вакуумметром, составляет $\sigma_{\text{приб}} = 0,25$ кПа. Так как все опыты проводились при атмосферном давлении, то примем $0,1 \text{ МПа} = 100$ %(об.). Отсюда следует, что $\sigma_{\text{приб}} = 0,25$ % (об.), то есть погрешность задания концентрации одного компонента составляет $\Delta C_i = 0,25$ %(об.).

Поскольку величины ΔP_{\max} и $(\partial P / \partial t)_{\max}$ оцениваются с помощью величины относительной концентрации флегматизатора, которая вычисляется по формуле:

$C_{rel} = \frac{C_d}{C_{di}}$, то необходимо определить погрешность этой величины. В нашем случае C_d – текущая концентрация флегматизатора, и ее среднеквадратическая погрешность $\sigma_{C_d} = 0,25$ %(об.), а C_{di} – концентрация ингибитора в точке флегматизации и ее среднеквадратичное отклонение $\sigma_{C_{di}} = 0,25$ %(об.).

Таким образом:

$$\sigma_{C_{rel}C_d} = \left| \frac{\partial C_{rel}}{\partial C_d} \right| * \sigma_{C_d} = \frac{1}{C_{di}} * \sigma_{C_d} = \frac{0,25\%}{C_{di}};$$

$$\sigma_{C_{rel}C_{di}} = \left| \frac{\partial C_{rel}}{\partial C_{di}} \right| * \sigma_{C_{di}} = \frac{C_d}{C_{di}^2} * 0,25\%.$$

Результирующая среднеквадратическая погрешность величины C_{rel} находится по формуле:

$$\sigma_{C_{rel}} = \frac{0,25}{C_{di}} \sqrt{\left(1 + \frac{C_d^2}{C_{di}^2}\right)}.$$

Оценка погрешности определения величины $(\partial P / \partial t)_{max}$.

Величина $(\partial P / \partial t)_{max}$ определяется по наиболее крутому участку кривой зависимости развиваемого давления при сгорании газовой смеси в реакционном сосуде от времени. В результате аналого-цифрового преобразования выходного сигнала датчика давления с помощью АЦП мы получаем зависимость давления от времени в виде точек, которые были получены посредством фиксации напряжения АЦП через промежуток времени $\Delta t = \Delta t_0$. Количество точек $m \approx 100$. Такое большое количество точек выбирается из соображений минимизации погрешностей, даваемых АЦП. Однако для описания самой зависимости вполне достаточно значительно меньшего числа точек. Характерный вид кривой показан на рисунке 2.5.

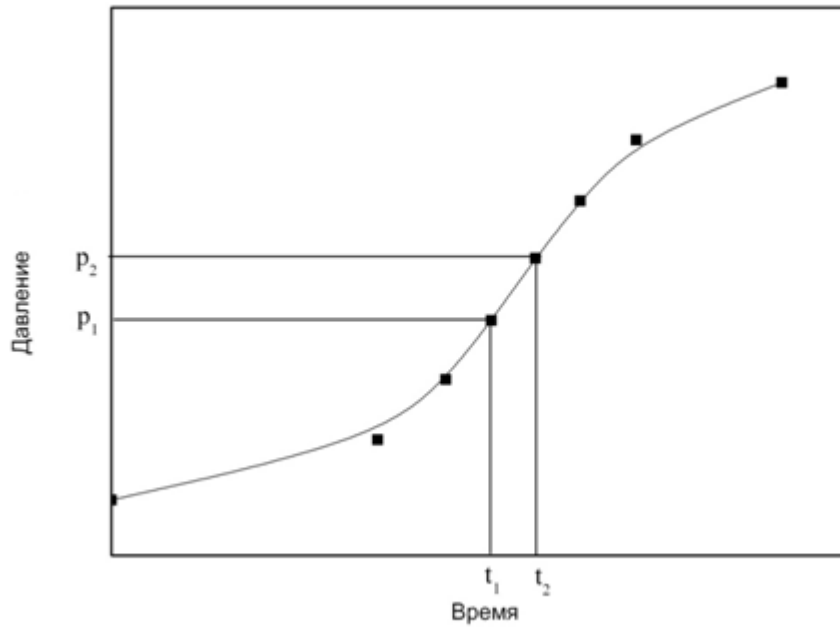


Рисунок 2.5 – Характерная зависимость развиваемого давления при сгорании в бомбе от времени

Из рисунка 2.5 видно, что для описания такой зависимости вполне достаточно $m \leq 10$ точек. Точки выбираются таким образом, чтобы шаг по давлению между ними был $\Delta P = (P_{\max} - P_{\min}) / m$. Таким образом, для определения $(\partial P / \partial t)_{\max}$ выбираются две точки, отвечающие наиболее крутому участку наклона кривой. Например, точки с координатами $(p_1; t_1)$ и $(p_2; t_2)$. Тогда $(\partial P / \partial t)_{\max}$ определяется, как $(\partial P / \partial t)_{\max} = (p_2 - p_1) / (t_2 - t_1)$. Таким образом:

$$\sigma_{(\partial P / \partial t)_{\max} p_2} = \left| \frac{\partial (\partial P / \partial t)_{\max}}{\partial p_2} \right| * \sigma_{p_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} * \sigma_{p_2};$$

$$\sigma_{(\partial P / \partial t)_{\max} p_1} = \left| \frac{\partial (\partial P / \partial t)_{\max}}{\partial p_1} \right| * \sigma_{p_1} = \frac{1}{t_2 - t_1} * \sigma_{p_1};$$

$$\sigma_{(\partial P / \partial t)_{\max} t_2} = \left| \frac{\partial (\partial P / \partial t)_{\max}}{\partial t_2} \right| * \sigma_{t_2} = \frac{p_2 - p_1}{(t_2 - t_1)^2} * \sigma_{t_2};$$

$$\sigma_{(\partial P / \partial t)_{\max} t_1} = \left| \frac{\partial (\partial P / \partial t)_{\max}}{\partial t_1} \right| * \sigma_{t_1} = \frac{p_2 - p_1}{(t_2 - t_1)^2} * \sigma_{t_1}.$$

Погрешность определения времени $\sigma_{t_1} = \sigma_{t_2}$ примем равной $\sigma_t = \Delta t_\delta$. В итоге имеем:

$$\sigma_{\frac{(\partial P / \partial t)_{\max}}{}} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \sqrt{\sigma_{p_2}^2 + \sigma_{p_1}^2 + \frac{(p_2 - p_1)^2}{(t_2 - t_1)^2} * 2\Delta t_\delta^2}.$$

Методика определения σ_p была изложена ранее. Однако следует отметить, что в формуле для $(\partial P / \partial t)_{\max} = (p_2 - p_1) / (t_2 - t_1)$ фигурируют члены $p_2 - p_1$ и $t_2 - t_1$. Величины, входящие в эти выражения, имеют одни и те же систематические погрешности, а так как мы рассматриваем разность $p_2 - p_1$ и $t_2 - t_1$, то не имеет смысла учитывать погрешности σ_{p_2} и σ_{p_1} , σ_{t_1} и σ_{t_2} по отдельности. Таким образом, в формуле для $\sigma_{\frac{(\partial P / \partial t)_{\max}}{}}$ следует взять только один раз σ_p и σ_t , то есть окончательно:

$$\sigma_{\frac{(\partial P / \partial t)_{\max}}{}} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \sqrt{\sigma_p^2 + \frac{(p_2 - p_1)^2}{(t_2 - t_1)^2} * \Delta t_\delta^2}.$$

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ИСКРОБЕЗОПАСНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Анализ нормативных документов, регламентирующих требования пожарной безопасности к методам испытаний конструкционных материалов на искробезопасность

Как показал анализ, представленный в первой главе настоящей работы, одним из распространенных источников зажигания горючих смесей во взрывоопасных средах являются фрикционные частицы, которые образуются при трении или соударении рабочих органов технологических машин, механизмов, а также при выполнении обслуживающим персоналом некоторых технологических и ремонтных операций. Фрикционные частицы, образующиеся в результате относительного перемещения двух контактирующих поверхностей, в зависимости от дисперсности, начальной температуры, наличия окислителя и других факторов могут разогреваться до температуры видимого свечения. Частицы вещества, образующиеся в результате трения и соударения и раскаленные до температуры видимого свечения, принято называть фрикционными искрами.

В силу этого нормативные документы содержат требование на применение искробезопасных материалов для производства многих видов работ. Так, согласно «Инструкции Министерства Путей Сообщения» [130], все работы по мелкому ремонту элементов не дегазированной цистерны производятся неискрящим инструментом, а рабочая часть инструментов и приспособлений из черного металла должна обильно смазываться тавотом, солидолом или другой смазкой. Применение дающих искрение электроинструментов и производство сварочных работ запрещаются. В соответствии с [131], при снятии запорно-пломбировочных устройств с вагонов и цистерн недопустимо возникновение искр во избежание возгорания или взрыва перевозимого груза, а также травмирования обслуживающего персонала.

В «Правилах противопожарного режима в Российской Федерации» [132], содержатся требования по применению искробезопасных конструкционных материалов и элементов технологического оборудования (п.п. 95, 128, 272, 310, 318, 332, 354, 397, 428, 450, 451). В частности, в соответствии с требованиями п. 397 [1] работы в помещениях, цистернах, технологических аппаратах (оборудовании), зонах (территориях), в которых возможно образование горючих паровоздушных смесей, следует выполнять искробезопасным инструментом в одежде и обуви, не способных вызвать искру.

При этом отсутствует стандартизированный метод, позволяющий проводить оценку искробезопасности материалов. В результате возникают ситуации, когда ряд сплавов на основе металлов с низкой твердостью и температурой плавления (например, сплавы цинка и алюминия, бериллия и меди) полагают искробезопасными без достаточных на то оснований и используют их в качестве искробезопасных покрытий для рабочих частей механизмов. При этом известно [133], что, например, инструмент, изготовленный из сплава меди и бериллия, небезопасен при ударе о ржавые детали из малоуглеродистой стали, загрязненные алюминием.

В стандарте [134] описана методика испытаний материалов на искробезопасность для электрооборудования. Данная методика предназначена для проверки на фрикционную искробезопасность материалов и отдельных сборочных единиц электрооборудования, при эксплуатации которого возможно возникновение фрикционных искр (например, переносное электрооборудование, применяемое в местах с опасностью удара посторонними предметами, и электрооборудование, имеющее подвижные и неподвижные элементы). Экспериментальная установка может быть основана на установке с падающим грузом, либо на установке с вращающимся диском.

Для установки с падающим грузом моделирование процесса искрообразования обеспечивается формой поверхности груза (цилиндр, конус, сфера), энергией и относительной скоростью перемещения деталей в момент соударения.

Для установки с вращающимся диском для заданной пары материалов моделирование процесса искрообразования обеспечивается формой трущихся поверхностей деталей, относительной скоростью скольжения и усилием прижатия трущихся деталей для механизмов с амортизаторами.

При испытаниях на фрикционную искробезопасность интенсивно окисляющихся материалов применяют газоздушные смеси со следующим содержанием горючих компонентов: CH_4 (5,5–6,5) %(об.), H_2 (10–13) %(об.).

Зажигающую способность фрикционных искр, образующихся при трении или соударении алюминия и его сплавов без защитных или с защитными покрытиями с ржавой сталью, а также фрикционных искр трудноокисляющихся материалов оболочек определяют в горючих смесях со следующим содержанием горючих компонентов: CH_4 (6,5–7,5) %(об.); H_2 (17–20) %(об.).

Оценку искробезопасности в отношении зажигающей способности активно окисляющихся частиц проводят с помощью проведения испытаний в обогащенных кислородом средах (до $25 \pm 0,5$ %).

Вопросы оценки искробезопасности материалов затрагиваются также в стандарте ГОСТ 32407-2013 (ISO/DIS 80079-36) «Взрывоопасные среды. Часть 36. Неэлектрическое оборудование для взрывоопасных сред. Общие требования и методы испытаний» [135]. При этом положения стандарта неприменимы к следующим источникам зажигания:

- появившимся в результате дробления и трения;
- единичным искрам, образующимся при соударении, а также в горном деле.

Регламентируется, что нет необходимости рассматривать единичные соударения между металлическими деталями как потенциальные источники зажигания, если выполняется одно из следующих условий:

- скорость соударения менее 1 м/с и значение максимальной энергии соударения менее 500 Дж;
- алюминий, титан и магний не используются в сочетании с ферритной сталью;

– алюминий в сочетании с нержавеющей сталью (более 16,5 % хрома) может быть использован только в том случае, если сталь не подвергается коррозии;

– твердую сталь не используют в сочетании с твердой сталью;

– не используют твердую сталь в тех случаях, когда возможно ее соударение с гранитом;

– если при сочетании металлов, не дающих искр, скорость соударения меньше или равна 15 м/с, а максимальная потенциальная энергия меньше 60 Дж для сред с газом или паром.

К металлам, не вызывающим искрение, относят, например, медь, цинк, олово, свинец, некоторые медные сплавы, в том числе бронзу.

Нет необходимости рассматривать источники зажигания, возникающие при соударении, если скорость соударения менее 15 м/с, и значение максимально возможной потенциальной энергии ниже регламентированных этим стандартом величин.

Положения ГОСТ 32407-2013 могут использоваться только для предварительной оценки искробезопасности материалов, при этом в нем не содержится какой-либо методики испытаний на фрикционную искробезопасность.

Технический регламент Таможенного союза 012/2011 «О безопасности оборудования для работы во взрывоопасных средах» [136] вводит понятие «конструктивная искробезопасность для неэлектрического оборудования». Согласно требований этого документа, конструкционная искробезопасность – вид взрывозащиты, при котором принимаются дополнительные меры защиты, исключающие возможность воспламенения окружающей взрывоопасной среды от нагретых поверхностей, искр и адиабатического сжатия, создаваемых подвижными частями оборудования. Из представленного определения видно, что это понятие тесно связано с понятием зажигающей способности искр удара и трения. В связи с вышесказанным наличие указанного выше технического регламента подтверждает высокую актуальность работ, направленных на создание методики испытаний конструктивных материалов на искробезопасность.

Методика [137] предназначена для оценки искробезопасности твердых материалов при трении или соударении по отношению к газопаровоздушным смесям и основана на анализе литературных источников, проделанном в работах [138, 139]. Экспериментальная установка, реализующая методику, состоит из следующих основных частей:

- реакционного сосуда, который представляет собой вертикальный цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 380 ± 5 мм, рассчитанный на давление 1 МПа. Реакционный сосуд снабжен штуцерами для присоединения газовых магистралей, ввода источника зажигания, датчика давления и манометра;
- смотрового окна для визуального наблюдения за распространением пламени в реакционном сосуде;
- держателя исследуемого образца;
- электродвигателя и передаточного механизма, обеспечивающего вращение диска;
- системы газоприготовления;
- трубопроводы с вентилями;
- вакуумметр и манометр;
- вакуумный насос;
- искровой источник зажигания, используемый для контрольного зажигания газовой смеси в случае, если не произошло ее воспламенение от фрикционных искр.

Порядок проведения опытов описан в разделе 3.2 настоящей работы.

Таким образом, представленный выше анализ показал, что в настоящее время отсутствуют общепринятые международные или национальные стандарты развитых стран, регламентирующие методы испытаний конструкционных материалов на фрикционную искробезопасность. В Российской Федерации имеется стандарт [134], применимый лишь для материалов оболочек взрывозащищенного электрооборудования. В то же время методика [137], применяемая и для других видов материалов, хорошо зарекомендовала себя на практике. Поэтому представляется целесообразным совершенствование этой

методики на основе имеющегося международного и отечественного опыта и создание на базе усовершенствованной методики проекта национального стандарта, регламентирующего порядок проведения испытаний материалов на фрикционную искробезопасность.

3.2 Основные положения методики испытаний конструкционных материалов на искробезопасность

В связи с выше изложенным, при разработке стандартизированного метода испытаний конструкционных материалов на искробезопасность представляется необходимым взять за основу методику [137], которая во многом учитывает как методы стандарта [134], так и методы, используемые зарубежными исследователями.

На основании проведенного в первой главе настоящей работы анализа был сделан вывод, что при количественной оценке опасности воспламенения смесей фрикционными искрами следует исходить не из величины энергии ударника или деталей оборудования, а из скорости и массы соударяющихся предметов в виде инструмента, элементов технологического оборудования.

Анализ экспериментальных данных показывает, что образование искр при использовании ударного инструмента наблюдается при скоростях 10–16 м/с и выше, а вращающегося инструмента при скоростях, превышающих 10–20 м/с, при этом механическое взаимодействие при вращении, как правило, характеризуется быстро чередующимися ударами.

Указанные факторы послужили исходными данными при создании установки по оценке искробезопасности материалов, схема которой приведена на рисунке 3.1.

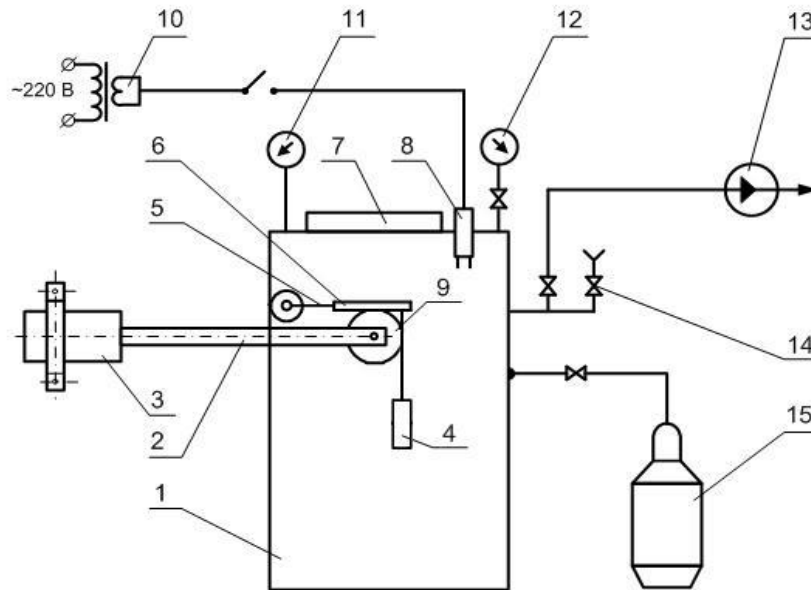


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема экспериментальной установки по исследованию искробезопасности конструкционных материалов:
 1 – емкость; 2 – передаточный механизм; 3 – электродвигатель;
 4 – прижимной механизм; 5 – держатель; 6 – исследуемый образец;
 7 – крышка; 8 – свеча; 9 – исследуемый образец в виде диска с вырезанными сегментами; 10 – понижающий трансформатор; 11 – манометр;
 12 – вакуумметр; 13 – вакуумный насос; 14 – вентиль;
 15 – баллон с горючим газом

Установка состоит из стальной цилиндрической емкости (1) с внутренним диаметром 380 мм и высотой 800 мм (объем ≈ 90 л). Емкость закрыта с нижней стороны и имеет с верхней стороны круглое отверстие диаметром 160 мм, закрываемое крышкой (2), крепящейся на 8 болтах. Исследуемый образец (3) крепится на подвижном держателе (4), и посредством прижимного механизма (5) достигается его плотный контакт с диском (6). Вращение диску передается от электродвигателя (7), расположенного на внешней стенке емкости с помощью передаточного механизма (8). Данное конструктивное решение позволяет исключить влияние искр, образующихся при трении щеток о якорь двигателя. Газопаровоздушная смесь задается в реакционном сосуде по парциальным давлениям газовых компонентов по вакуумметру (11). Разряжение в сосуде создается вакуумным насосом (10). Воспламенение регистрируется с помощью

манометра (9), датчика давления с вторичной аппаратурой (АЦП). В случае отсутствия зажигания газовой смеси производится контрольное зажигание исследуемой газопаровоздушной смеси путем пережигания нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм и длиной 4 мм на свече (12) подачей напряжения 42 В с понижающего трансформатора (13).

Пробные эксперименты проводились с диском, имеющим правильную форму. На данной стадии экспериментальных исследований зажигания горючей газовой смеси даже в случае водорода добиться не удалось.

На второй стадии экспериментов на диске с четырех сторон были удалены сегменты, тем самым было достигнуто механическое воздействие в виде быстро чередующихся ударов, сопровождающихся трением образцов. В этой серии экспериментов было достигнуто зажигание газопаровоздушных смесей.

Образец исследуемого материала имел форму пластины с размерами 140×25×7 мм. Для увеличения кинетической энергии соударения на образец дополнительно была помещена стальная пластина размером 50×25×9 мм. Суммарная масса соударяющегося образца составляла около 300 г. Вращающийся диск имел диаметр 100 мм и толщину 10 мм. С четырех сторон с диска срезан сектор с основанием 40 мм. Масса диска составляла 630 г. Диск вращался с угловой скоростью до 11000 об/мин. Данная угловая скорость позволяла обеспечить скорость соударения исследуемых материалов до 55 м/с.

Опыты проводили следующим образом. Исследуемый образец и вращающийся диск (далее по тексту – испытываемая пара) закрепляют в реакционном сосуде с необходимой силой (20 Н) прижатия исследуемого образца к диску. Закрывают крышку реакционного сосуда и осуществляют герметизацию ввода вала электродвигателя в реакционный сосуд. Вакуумируют реакционный сосуд до остаточного давления не более 0,5 кПа. По парциальным давлениям составляют горючую газовую смесь. Ослабляют уплотнительную шайбу для свободного вращения вала электродвигателя. Включают электродвигатель и фиксируют время t_3 до момента зажигания газовой смеси, которое регистрируют визуально и по показаниям манометра. Если воспламенение смеси не происходит

в течение 1 мин., регистрируют отсутствие зажигания и воспламеняют смесь с помощью контрольного источника зажигания (электрическая искра). Повторяют процедуру испытаний для каждого состава горючей смеси не менее 2–5 раз, определяя среднее время задержки зажигания $t_{\text{срз}}$. Определяют число соударений в единицу времени N по формуле:

$$N = 2nk, \quad (3.1)$$

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

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

$$P = 1/(t_{\text{срз}}N). \quad (3.2)$$

На рисунке 3.2 представлена полученная зависимость частоты вращения диска от массы груза, осуществляющего прижатие образцов. При массе груза 2000 г, использованной в дальнейших экспериментах, частота вращения составляла около 7000 об./мин., что и было использовано при обработке экспериментальных данных.

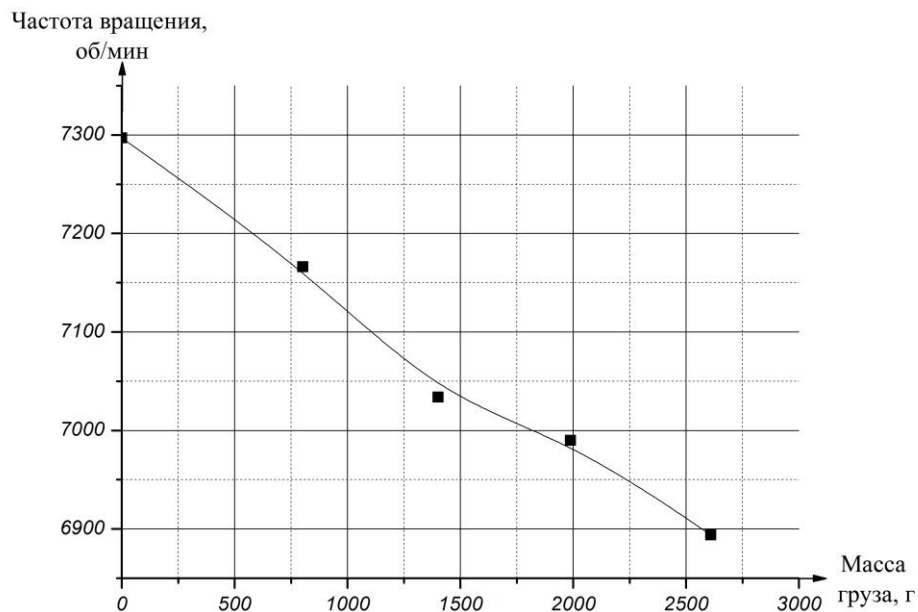


Рисунок 3.2 – Зависимость частоты вращения диска от массы груза, осуществляющего прижатие образцов

3.3 Результаты экспериментальных исследований по зажиганию парогазовых смесей искрами удара и трения

Результаты экспериментов представлены в таблице 3.1. Наиболее характерные экспериментальные данные представлены также на рисунках 3.3 и 3.4.

Таблица 3.1 – Экспериментальные данные по исследованию искробезопасности конструкционных материалов

Материал 1	Материал 2	Горючий газ или пар	Концентрация горючего газа или пара в воздухе, % (об.)	Наличие зажигания	Промежуток времени до зажигания, с	Вероятность зажигания
Сталь малоуглеродистая	Сталь высокоуглеродистая термобработанная	Водород	9,0	+ + -	9,0 8,0 2 раза	$1,8 \cdot 10^{-4}$
			10,0	+ + + +	4,5 2,5 3,0 3,0 2,0	$7,7 \cdot 10^{-4}$
			11,0	+ + + +	2,0 1,0 4,5 3,5 1,5	$11,5 \cdot 10^{-4}$
			12,0	+ + + +	1,2 1,8 2,0 2,0 3,0	$11,6 \cdot 10^{-4}$
			13,0	+ + + +	3,0 3,5 3,5 3,0 2,0	$7,4 \cdot 10^{-4}$
			13,5	+ + + +	6,0 4,0 3,0 7,0 2,5	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 3.1

Материал 1	Материал 2	Горючий газ или пар	Концентрация горючего газа или пара в воздухе, %(об.)	Наличие зажигания	Промежуток времени до зажигания, с	Вероятность зажигания
			14,0	- + + +	1 раз 10,0 7,0 6,0 7,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$
			15,0	+ + + +	6,0 10,0 9,0 6,0 4,0	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Сталь высокоуглеродистая термобработанная	Метан	6,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			8,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Сталь высокоуглеродистая термобработанная	Пары бензина АИ-92	1,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			2,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			3,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая корродированная	Алюминий	Водород	10,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			12,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			14,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая корродированная	Алюминий	Метан	6,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			8,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$

Продолжение таблицы 3.1

Материал 1	Материал 2	Горючий газ или пар	Концентрация горючего газа или пара в воздухе, %(об.)	Наличие зажигания	Промежуток времени до зажигания, с	Вероятность зажигания
Сталь малоуглеродистая корродированная	Алюминий	Пары бензина АИ-92	1,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			2,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			3,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь хромистая	Сталь высокоуглеродистая термобработанная	Метан	6,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			8,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь хромистая	Сталь высокоуглеродистая термобработанная	Пары бензина АИ-92	1,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			2,0			$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Нержавеющая сталь	Водород	3,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			10,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			12,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Нержавеющая сталь	Метан	14,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			6,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Нержавеющая сталь	Пары бензина АИ-92	8,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			1,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
			2,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая	Нержавеющая сталь	Пары бензина АИ-92	3,0	-	5 раз	$<0,7 \cdot 10^{-5}$

Продолжение таблицы 3.1

Материал 1	Материал 2	Горючий газ или пар	Концентрация горючего газа или пара в воздухе, %(об.)	Наличие зажигания	Промежуток времени до зажигания, с	Вероятность зажигания
Алюминий	Алюминий	Водород	12,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			15,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			18,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			21,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			24,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			27,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			30,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
Алюминий	Алюминий	Пары СУГ	3,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			5,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
Латунь	Латунь	Водород	15,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
			18,0	-	3 раза	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
Латунь	Латунь	Пары СУГ	3,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			5,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			7,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
Сталь малоуглеродистая корродированная	Сталь малоуглеродистая	Водород	8,0	+ +	2,0 2,0	$10,7 \cdot 10^{-4}$
			10,0	+ +	2,0 1,0	$16,5 \cdot 10^{-4}$
			12,0	+ + +	2,0 11,0 10,0 3,0	$5,5 \cdot 10^{-4}$
			15,0	+ + +	2,0 57,0 48,0 4,0	$6,1 \cdot 10^{-4}$
			18,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-4}$
			24,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-4}$
			30,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-4}$

Продолжение таблицы 3.1

Материал 1	Материал 2	Горючий газ или пар	Концентрация горючего газа или пара в воздухе, %(об.)	Наличие зажигания	Промежуток времени до зажигания, с	Вероятность зажигания
Сталь малоуглеродистая	Сталь малоуглеродистая	Ацетилен	5,0	+ +	2,0 3,0	$8,9 \cdot 10^{-4}$
			7,5	+ + + + +	2,0 15,0 49,0 12,0 21,0 7,0	$3,7 \cdot 10^{-4}$
			10,0	+ +	1,0 6,0	$12,5 \cdot 10^{-4}$
			12,5	+ +	4,0 2,0	$8,1 \cdot 10^{-4}$
			15,0	+ +	2,5 3,0	$7,9 \cdot 10^{-4}$
			20,0	-	2 раза	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
			Сталь малоуглеродистая	Сталь малоуглеродистая	Ацетилен	5,0
7,5	+ +	3,5 3,0				$6,6 \cdot 10^{-4}$
10,0	+ +	2,0 3,0				$8,9 \cdot 10^{-4}$
12,5	+ +	1,0 1,0				$21,4 \cdot 10^{-4}$
15,0	+ +	2,5 2,0				$16,1 \cdot 10^{-4}$

Примечания:

1. Знак «+» в графе 5 означает наличие зажигания, знак «-» – отсутствие зажигания.
2. В графе 6 указан либо промежуток времени до зажигания, либо число опытов, в которых зажигание не было достигнуто.

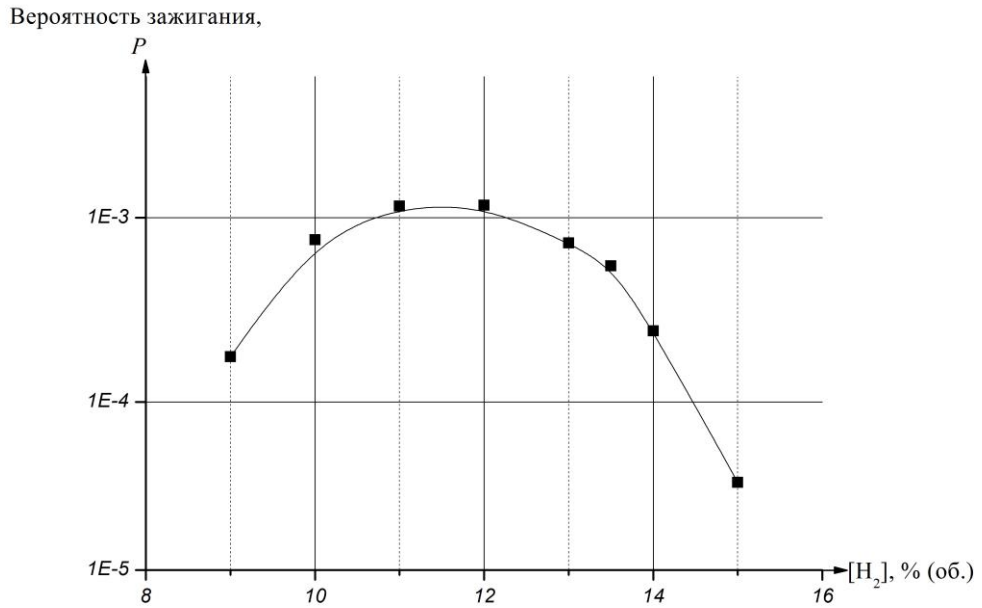


Рисунок 3.3 – Зависимость вероятности зажигания водородовоздушных смесей от концентрации водорода в воздухе фрикционными искрами при соударениях образцов из стали малоуглеродистой и стали высокоуглеродистой термообработанной

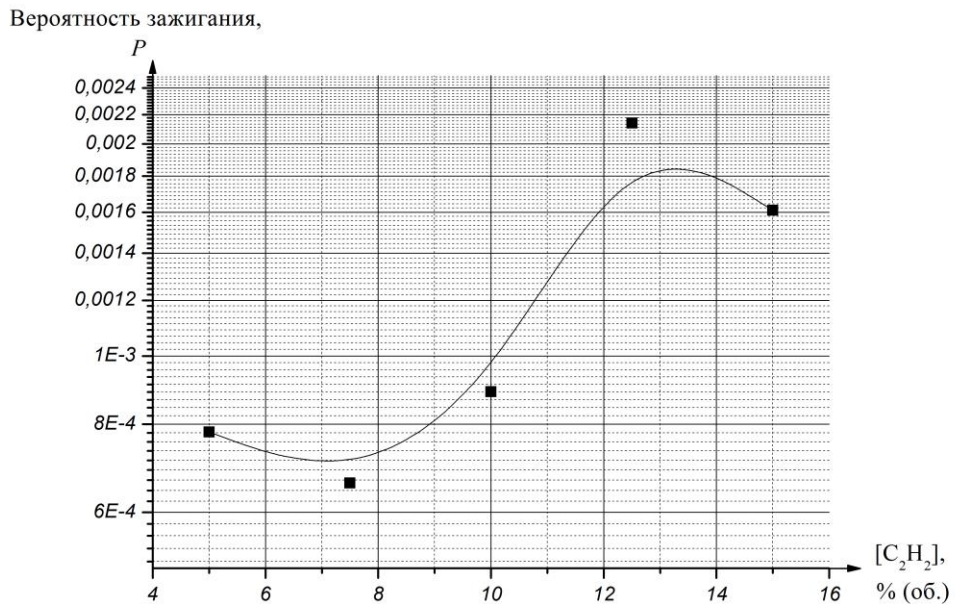


Рисунок 3.4 – Зависимость вероятности зажигания ацетиленовоздушных смесей от концентрации ацетилена в воздухе при соударениях образцов из малоуглеродистой стали

Как следует из таблицы 3.1, воспламенить удалось лишь смеси водорода и ацетилена с воздухом, при этом зажигания смесей метана, паров бензина АИ-92, паров СУГ с воздухом достичь не удалось в случае указанных в этой таблице образцов конструкционных материалов. Качественное объяснение этого эффекта может быть дано на основании особенностей зажигания парогазовых смесей искрами удара и трения, отмеченных в анализе, проведенном в первой главе настоящей работы.

Как было отмечено выше [60, 61], для использованной нами конфигурации взаимодействующих образцов основным параметром, определяющим возможность зажигания, является температура поверхности образцов. Эта температура в свою очередь, определяется материалом, размерами и формой образцов, скоростью вращения и силой прижатия и не зависит от свойств парогазовой среды.

В работе [140] отмечено, что для зажигания парогазовых смесей необходимо создать в объеме этих смесей, характерный размер которого близок к толщине ламинарного фронта пламени (δ), а температура парогазовой смеси в этом объеме должна быть не ниже температуры пламени. Величина δ обратно пропорциональна нормальной скорости горения парогазовой смеси S_u ($S_u \sim 1/\delta$). При этом, чем выше величина S_u , тем меньше может быть величина δ , необходимая для зажигания, то есть тем легче зажигается парогазовая смесь. Величины нормальной скорости горения для водорода и ацетилена существенно превышают соответствующие значения для метана, паров бензина и СУГ [141], что и обуславливает наличие зажигания для водорода и ацетилена и отсутствие зажигания для прочих изученных в настоящей работе газов и паров. Зажигающая способность искр удара и трения не коррелирует со стандартной температурой самовоспламенения, которая среди изученных веществ наименьшая для паров бензина (отсутствие зажигания фрикционными искрами) и наибольшая для водорода (наибольшая вероятность зажигания) [141]. Этот результат совпадает с выводами работы [60].

В таблице 3.1 и на рисунках 3.3 и 3.4 представлены вычисленные по формуле (3.2) вероятности зажигания изученных парогазовых смесей искрами удара и трения. Для случаев, когда зажигания не наблюдали, были проведены оценки сверху вероятности воспламенения, предполагая величину $t_{срз}$, равной суммарному времени соударений во всех опытах (то есть в 2-5 опытах в зависимости от числа повторений, которое определялось на основе данных, приведенных в графе 7 таблицы 3.1). Если в какой-либо серии опытов имели место как случаи зажигания, так и их отсутствие, то для последних при расчете $t_{срз}$ использовали величину, равную 60 с (то есть время одного опыта). Как следует из приведенных выше данных для водорода, максимальная вероятность зажигания реализуется для бедных смесей с содержанием H_2 11-12 %(об.) (см. рисунок 3.3).

Этот результат совпадает с данными, полученными ранее другими исследователями [60, 62]. Как отмечено в работе [61], это обусловлено потреблением кислорода нагретыми твердыми поверхностями. Интересной особенностью обладают экспериментальные данные для ацетилена, которые свидетельствуют о наличии минимума в зависимости вероятности зажигания от концентрации горючего газа при $[C_2H_2] = 7,5$ %(об.) и максимума при $[C_2H_2] = 10-12$ %(об.), который имеет место не для бедных, а для богатых ацетиленовоздушных смесей. Данные особенности обусловлены, вероятно, склонностью ацетиленовых пламен к сажеобразованию и химической кинетикой этого процесса, существенно отличающейся от химической кинетики горения водорода и предельных углеводородов.

Влияние вида конструкционного материала на вероятность зажигания фрикционными искрами легче всего проследить на примере экспериментальных данных для водорода (см. таблицу 3.1). Обращает на себя внимание, что зажигание водородовоздушных смесей не происходит, если один из материалов обладает более высокой теплопроводностью по сравнению со сталью (алюминий, латунь). Действительно, в этом случае тепловая энергия, выделяющаяся при ударе и трении, диссипируется по объему образца достаточно быстро, и не удается достичь температуры поверхности, требуемой для зажигания водородовоздушной

смеси. Однако при этом неясным остается отсутствие зажигания, когда одним из материалов является нержавеющая сталь. Данный вопрос требует дополнительных исследований.

Как отмечено выше, зажигающая способность искр удара и трения не коррелирует со стандартной температурой самовоспламенения газов и паров, образующих горючую парогазовую смесь. При этом зажигание обусловлено нагревом от твердой поверхности, разогретой от удара и трения, и вероятность зажигания определяется возможностью нагрева парогазовой смеси в объеме с характерным размером порядка толщины ламинарного пламени до температуры, близкой к температуре пламени. Качественно аналогичный эффект имеет место при зажигании газовых смесей электрическим разрядом [140]. Поэтому можно предположить наличие корреляции между зажигающей способностью фрикционных искр и минимальной энергией зажигания горючих газов и паров.

Из проведенных исследований следует вывод, что говорить об искробезопасности того или иного конструкционного материала можно лишь с указанием того, с каким другим материалом может происходить соударение и трение и по отношению к какой парогазовой смеси оценивается искробезопасность. При этом минимальная энергия зажигания газов и паров может быть использована как сравнительный параметр. Так, если пара конструкционных материалов искробезопасна по отношению к парогазовой смеси с данной минимальной энергией зажигания, то она будет и искробезопасна для других парогазовых смесей с более высокими минимальными энергиями зажигания.

Другим важным вопросом является определение величины вероятности зажигания, начиная с которой конструкционные материалы перестают быть искробезопасными. Результаты настоящей работы говорят о выборе величины 10^{-4} в качестве критерия искробезопасности. При этом возникает вопрос: «Если определенная по методике настоящей работы величина вероятности зажигания не превышает 10^{-4} , являются ли испытанные конструкционные материалы искробезопасными абсолютно во всех случаях?». Ясно, что в силу ограниченности энергетических параметров установки с точки зрения энергии,

выделявшейся при соударении, на практике могут иметь место более высокие энергии соударения, и материалы, признанные по изложенной методике искробезопасности, могут в каких-то гипотетических случаях приводить к зажиганию парогазовых смесей. Этот факт надо иметь в виду при практическом использовании результатов испытаний по предложенной методике. Следует при этом отметить, что вряд ли может быть предложена какая-либо методика испытаний конструкционных материалов на искробезопасность, которая не обладала бы приведенным выше недостатком.

На основе выполненного анализа литературных источников по влиянию фрикционных искр на возможность воспламенения горючих парогазовых смесей, а также результатов экспериментальных исследований по зажиганию парогазовых смесей искрами удара и трения разработан проект ГОСТ Р «Конструкционные материалы. Метод испытаний на искробезопасность», который в настоящее время одобрен техническим комитетом по стандартизации ТК 274 «Пожарная безопасность» и находится на утверждении в Росстандарте.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ОКОЛОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И МЕТАНА В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

4.1 Определение характеристик горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде

В настоящее время фторированные углеводороды, безопасные с точки зрения разрушения озонового слоя земной атмосферы, широко используются в пожаротушении [11, 12, 142-149]. Начинается использование фторированных углеводородов и для целей взрывопредупреждения, что особенно актуально для взрывопожароопасных помещений, для которых невозможно или затруднительно применение такого широко известного средства взрывоподавления, как легкобрасываемые конструкции (например, для морских нефтегазодобывающих платформ). В работах [14, 26, 28, 35, 150-154] определены концентрационные области распространения пламени в смесях вида горючее (водород, метан) – окислительная среда (смесь азота и кислорода, закись азота) – фторированный углеводород. Определены характеристики взрыва указанных смесей околопредельного состава в замкнутом сосуде. Выявлена двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов и промоторов горения газовых смесей, заключающаяся в проявлении ими свойств дополнительного горючего или окислителя в зависимости от вида горючего и состава смеси. Однако характеристики горения смесей указанного выше вида околостехиометрического состава изучены значительно слабее.

В работах [153, 154] экспериментально изучено влияние фторированных углеводородов на дефлаграционное горение смесей C_2H_4 – воздух в трубе. Исследованы такие фторированные агенты, как CHF_3 , C_2HF_5 , CHF_2Cl , $C_2H_2F_4$, CHF_4Cl , $C_3H_2F_6$, C_3HF_7 , C_4F_{10} . При малых добавках некоторых из перечисленных

фторированных углеводородов имело место промотирование горения бедных (коэффициент избытка горючего $\phi = 0,75$) этиленовоздушных смесей, проявившиеся в повышении давления в ударной волне почти в 2 раза. При этом агенты с наличием водородных атомов более эффективны в повышении давления в ударной волне, чем полностью фторированные углеводороды. В работах [10, 16, 155] экспериментально исследована флегматизация газоздушных смесей фторированными углеводородами, а также способность этих веществ распространять пламя без наличия в смеси каких-либо иных горючих газов и паров.

В связи с выше изложенным настоящий раздел работы посвящен экспериментальному исследованию характеристик горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде.

Опыты проводили на установке «Вариант», подробно описанной во второй главе настоящей работы. Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены зависимости максимального давления взрыва (ΔP_{\max}) от содержания флегматизатора (C_d) для околостехиометрических смесей (H_2 – воздух) и (CH_4 – воздух). Для более детального анализа на рисунках 4.3 и 4.4 те же данные приведены для случая, когда по оси абсцисс отложена не абсолютная концентрация фторированного агента, а величина C_{rel} , представляющая собой отношение C_d к содержанию флегматизатора в точке флегматизации. Флегматизирующие концентрации были определены ранее в работах [26, 34].

Из зависимостей, представленных на рисунках 4.1 – 4.4 видно, что при относительно малых концентрациях флегматизатора величина ΔP_{\max} слабо зависит от C_d и C_{rel} , имея небольшие максимумы. На рисунках 4.3, 4.4 обращает на себя внимание, что ход кривых $\Delta P_{\max} - C_d$ приблизительно одинаков для различных изученных флегматизаторов.

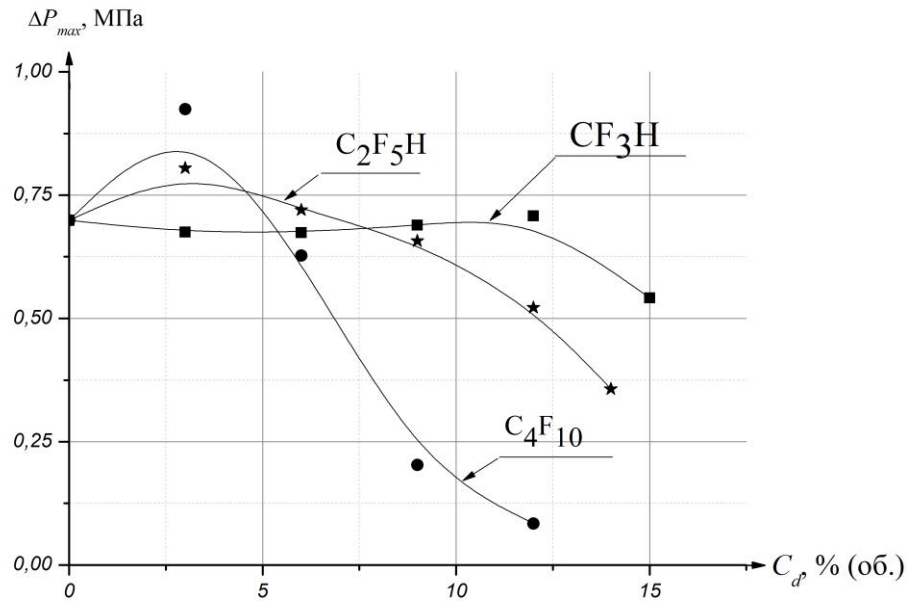


Рисунок 4.1 – Зависимость максимального давления взрыва водорода в воздухе (ΔP_{max}) от содержания флегматизатора (C_d)

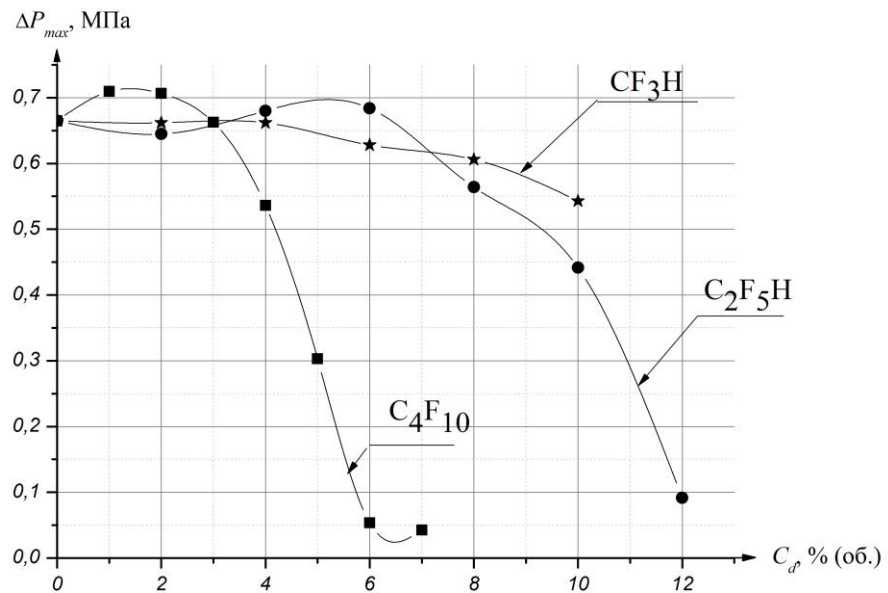


Рисунок 4.2 – Зависимость максимального давления взрыва метана в воздухе (ΔP_{max}) от содержания флегматизатора (C_d)

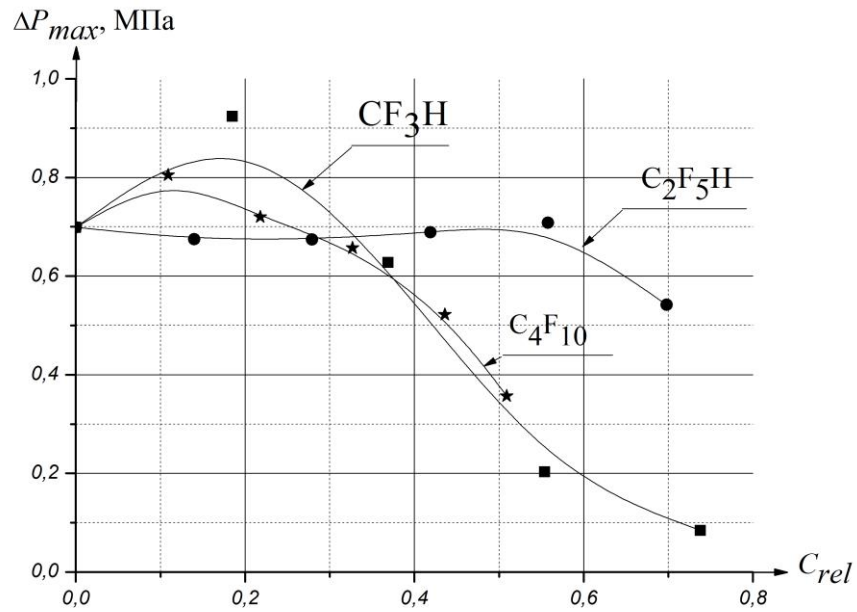


Рисунок 4.3 – Зависимость максимального давления взрыва водорода в воздухе (ΔP_{max}) от относительной концентрации флегматизатора (C_{rel})

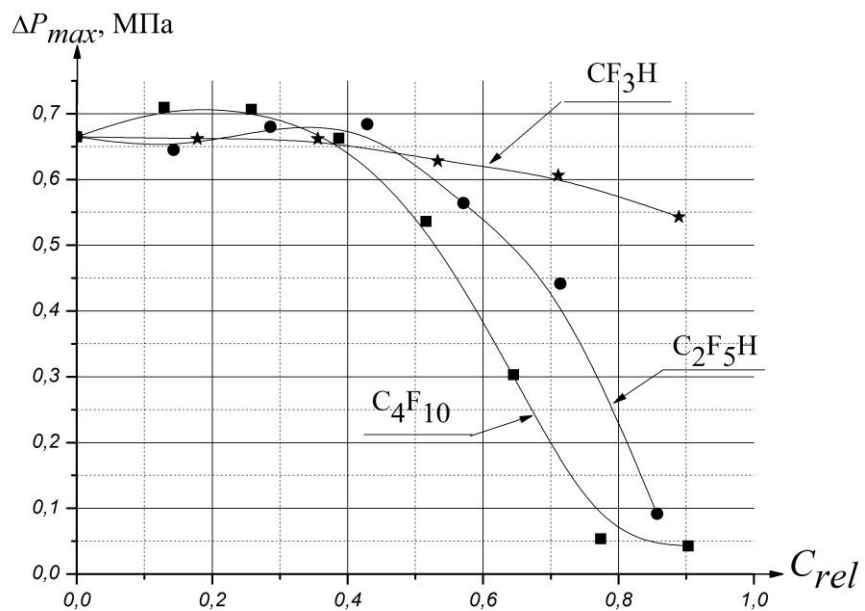


Рисунок 4.4 – Зависимость максимального давления взрыва метана в воздухе (ΔP_{max}) от относительной концентрации флегматизатора (C_{rel})

Величина ΔP_{\max} остается почти неизменной в диапазонах C_{rel} от 0 до 0,3 (водородовоздушные смеси) и от 0 до 0,5 (метановоздушные смеси). В случае химически инертных флегматизаторов с мольными теплоемкостями, близкими к мольным теплоемкостям изученных фторированных агентов, наблюдалось бы заметное уменьшение ΔP_{\max} . Таким образом, с точки зрения поведения ΔP_{\max} в зависимости от C_d (или C_{rel}) наблюдается эффект промотирования горения. Однако, как мы увидим далее, о промотировании можно говорить в данном случае только с точки зрения поведения ΔP_{\max} как функции C_d (или C_{rel}). На рисунках 4.5, 4.6 представлены зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$ от концентрации флегматизатора C_d .

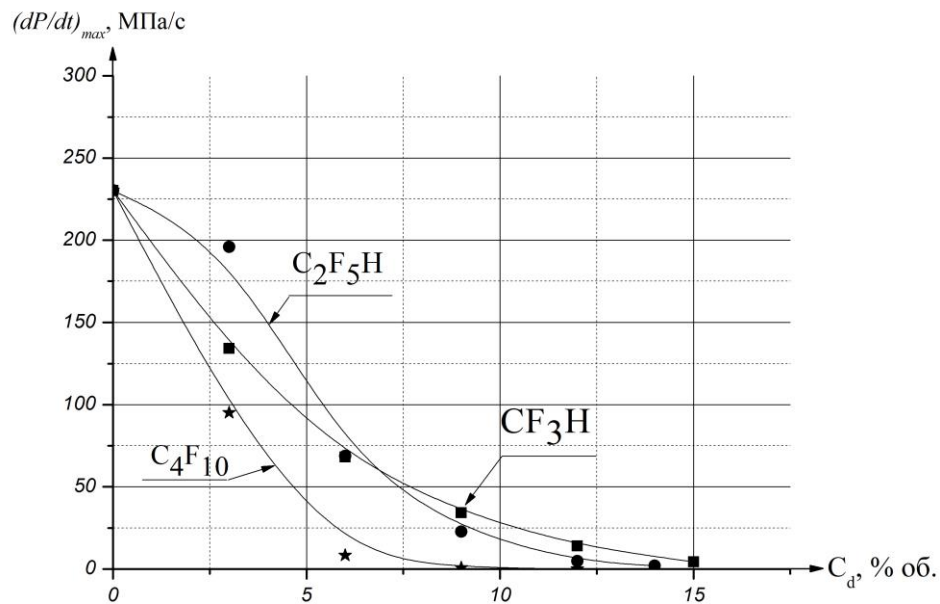


Рисунок 4.5 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $((dP/dt)_{\max})$ для горения водорода в воздухе от содержания флегматизатора (C_d)

В отличие от зависимостей ΔP_{\max} от C_d (см. рисунки 4.3, 4.4) величина $(dP/dt)_{\max}$ монотонно уменьшается с ростом содержания флегматизатора даже при малых C_d , несмотря на приблизительное постоянство ΔP_{\max} . Указанная закономерность возможна лишь при снижении нормальной скорости горения S_u с ростом содержания флегматизатора, что и наблюдается на рисунках 4.7, 4.8.

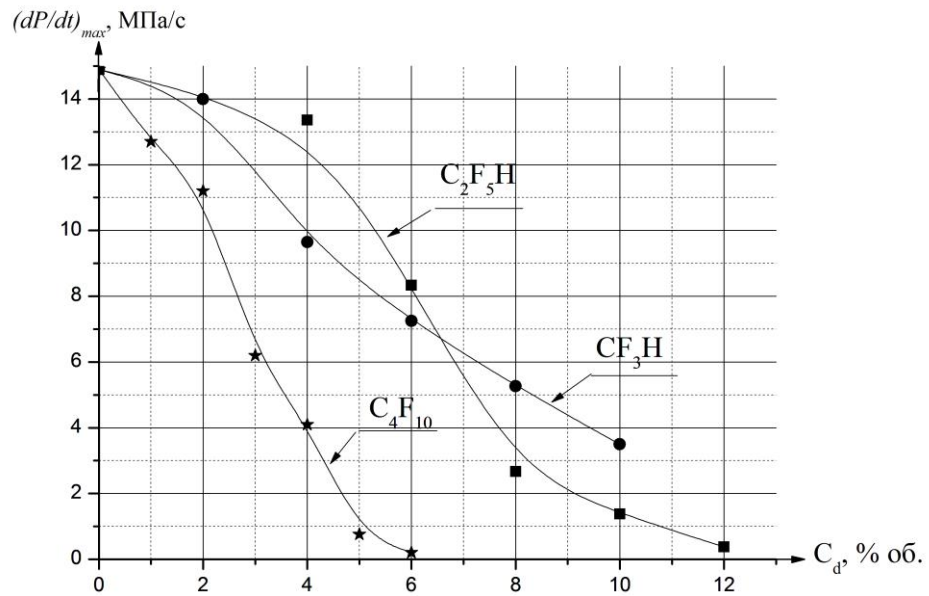


Рисунок 4.6 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $((dP/dt)_{max})$ для горения метана в воздухе от содержания флегматизатора (C_d)

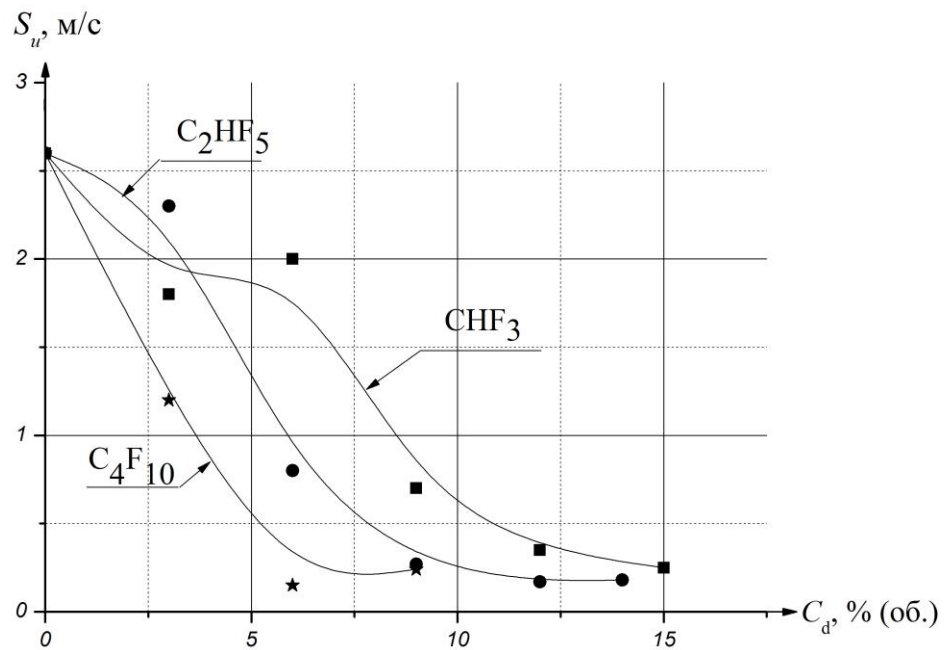


Рисунок 4.7 – Зависимость нормальной скорости горения водорода в воздухе (S_u) от содержания флегматизатора (C_d)

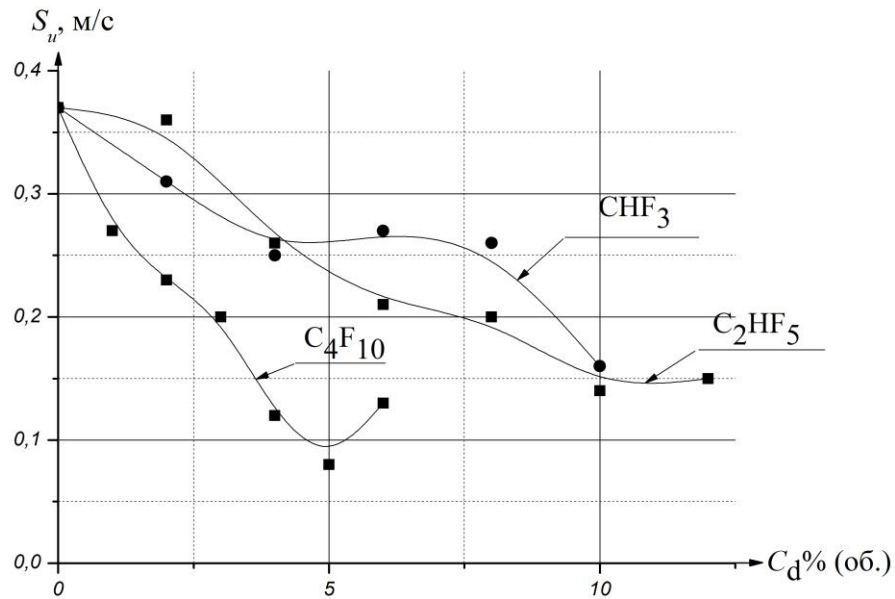
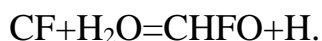
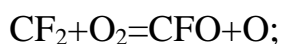
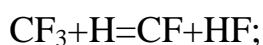
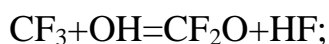
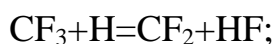
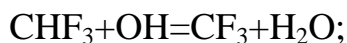
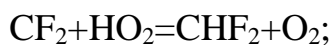
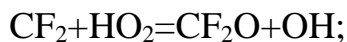
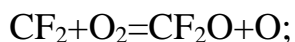


Рисунок 4.8 – Зависимость нормальной скорости горения метана в воздухе (S_u) от содержания флегматизатора (C_d)

Зависимости, представленные на рисунках 4.5 – 4.8, могут быть интерпретированы как проявление эффекта ингибирования. Как было отмечено выше, если рассматривать только зависимость ΔP_{\max} от C_d , то данные на рисунках 4.1 – 4.4 можно рассматривать как проявление эффектов промотирования. Таким образом, проявление эффектов промотирования или ингибирования зависит не только от вида горючего и флегматизатора, а также от концентраций горючего и флегматизатора, но и от параметра, по которому оценивается эффект (в нашем случае это максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения). Ингибирование может проявляться по одним параметрам, а промотирование – по другим. При этом наибольшей ингибирующей эффективностью среди рассмотренных агентов обладает перфторбутан (C_4F_{10}).

Как следует из представленных результатов, рассмотренные фторированные углеводороды обладают химическим воздействием на пламя. Механизм этого воздействия включает в себя множество реакций. Даже для простейшего из рассмотренных фторированных агентов (CF_3H) механизм влияния на пламя CH_4 – воздух достаточно сложен [156]:



Для C_2HF_5 и C_4F_{10} этот механизм, безусловно, гораздо сложнее, однако можно сделать качественный вывод, что чем больше молекула фторированного углеводорода, тем сильнее его химическое воздействие на пламя. Это отмечено ранее в работе [157], в которой проведено обобщение существующих кинетических данных по химическим превращениям в пламени фторированных углеводородов. Было найдено, что процессы превращения фторзамещенных углеводородов в значительной степени сходны. При этом отмечены следующие особенности:

- исходный ингибитор расходуется в основном в реакциях с H , O и OH , эффективность ингибирования зависит от соотношения между компонентами горючей смеси, при этом легче ингибируются богатые смеси по сравнению с бедными и стехиометрическими смесями;

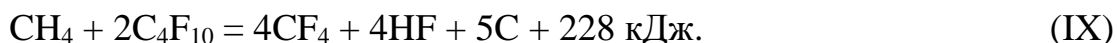
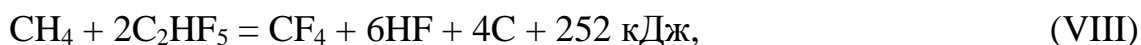
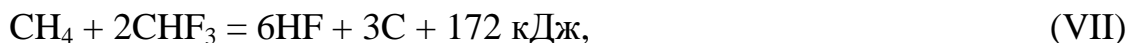
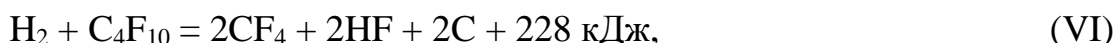
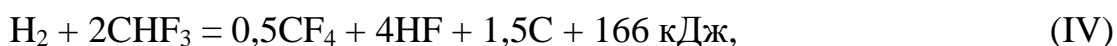
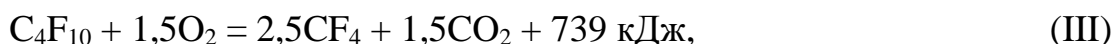
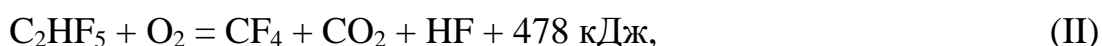
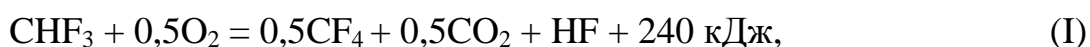
- исходный ингибитор не регенерируется;

- продукт превращения исходного ингибитора активно взаимодействует с радикалами H , O и OH , в значительной степени определяя эффективность ингибирования. Для богатых смесей фторзамещенные углеводороды реагируют в основном с атомами H , для стехиометрических и бедных смесей – с радикалами OH и O ;

– процессы химического превращения фторированных углеводородов приводят к образованию большого количества фтористого водорода.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при отсутствии регенерации ингибитора высокая эффективность фторзамещенных углеводородов обусловлена не только реакциями самих фторированных агентов с активными центрами, но и промежуточных продуктов, образовавшихся в результате реакций указанных агентов. Чем крупнее молекула фторированного ингибитора, тем больше набор фторированных радикалов, которые, в свою очередь, реагируют с активными центрами.

Возникает вопрос, какими же химическими реакциями вызвано промотирование горения водородовоздушных и метановоздушных смесей в части увеличения ΔP_{\max} при относительно небольших концентрациях фторированных агентов. Ответ на этот вопрос во многом дан в работе [34], где показано, что реакции фторированных углеводородов с кислородом, водородом и метаном протекают с заметным тепловыделением:



Тем не менее, следует отметить, что повышение максимального давления взрыва ΔP_{\max} с ростом содержания фторированного углеводорода в случае бедных околопредельных смесей происходит в значительно большей степени, чем для околостехиометрических (настоящая работа) и богатых [28, 34] околопредельных смесей. Это свидетельствует о том, что роль горючего при превращении фторированных агентов реализуется в большей степени, чем роль окислителя

в богатых смесях. Качественно близкий результат получен ранее в работах [43, 44], где показано, что смеси фторированных углеводородов с закисью азота способны распространять пламя при наличии небольших (~ 1 % (об.)) добавок водородосодержащих примесей (водород, метан). Таким образом, тепловыделение при превращениях фторированных углеводородов в смесях с окислителем играет существенную роль при распространении пламени даже при очень небольших добавках традиционных горючих (водород, метан).

Таким образом, в настоящем разделе работы продемонстрированы результаты экспериментального исследования влияния фторированных углеводородов (трифторметан (CHF_3), пентафторэтан (C_2HF_5), перфторбутан (C_4F_{10})) на характеристики горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде. Определены зависимости максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения от содержания фторированных флегматизаторов. Показано, что при относительно небольших содержаниях флегматизаторов (до 30-50 % от флегматизирующей концентрации) максимальное давление взрыва ΔP_{max} слабо зависит от C_d . Найдено, что чем крупнее молекула фторированного флегматизатора, тем выше его ингибирующая способность по отношению к параметрам $(dP/dt)_{max}$ и S_u .

4.2 Определение характеристик горения околостехиометрических смесей вида $\text{H}_2 - (\text{O}_2 + \text{N}_2) - \text{фторированный углеводород}$ в замкнутом сосуде

В настоящее время проведены достаточно многочисленные исследования влияния фторированных углеводородов на кинетические и диффузионные пламена (например, [142, 143, 150, 154, 156, 157]). Однако эти исследования, как правило, ограничивались воздушными окислительными средами и углеводородными горючими. Следует отметить лишь работы по изучению

влияния фторированных углеводородов на около-предельные пламена смесей водород – окислительная среда (смесь O_2 и N_2 с содержанием кислорода, отличным от его содержания в воздухе) [22-32, 34-36]. Результаты изучения роли фторированных углеводородов в случае околостехиометрических смесей, в которых окислителем является воздух, представлены выше в разделе 4.1. В связи с этим, настоящий раздел работы посвящен экспериментальному исследованию показателей пожарной опасности околостехиометрических смесей вида водород – окислительная среда – фторированный углеводород при различных содержаниях кислорода в окислительной среде.

Опыты также проводили на установке «Вариант». Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения.

На рисунках 4.9 – 4.12 приведены зависимости максимального давления взрыва ΔP_{\max} от содержания флегматизатора для околостехиометрических водородсодержащих смесей. Для удобства анализа данные представлены как для случая, когда по оси абсцисс отложена абсолютная концентрация флегматизатора C_d (рисунки 4.9, 4.10), так и для случая, когда по оси абсцисс отложена величина C_{rel} , представляющая собой отношение величины C_d к содержанию фторированного углеводорода в точках флегматизации, которое было определено в работе [22].

Из зависимостей, представленных на рисунках 4.9 – 4.12 видно, что трифторметан (CHF_3) относительно слабо влияет на максимальное давление взрыва при относительно небольших содержаниях флегматизатора (C_{rel} в диапазоне от 0 до 0,4), в то время как добавки пентафторэтана (C_2HF_5) и перфторбутана (C_4F_{10}) заметно снижают ΔP_{\max} . Наблюдаемая зависимость ΔP_{\max} от содержания флегматизатора вызвана, на наш взгляд, конкуренцией двух процессов. С одной стороны, это участие фторированных углеводородов в реакциях с исходным горючим. Соответствующие брутто-реакции приведены выше в разделе 4.1 (реакции (IV) – (VI)) [34].

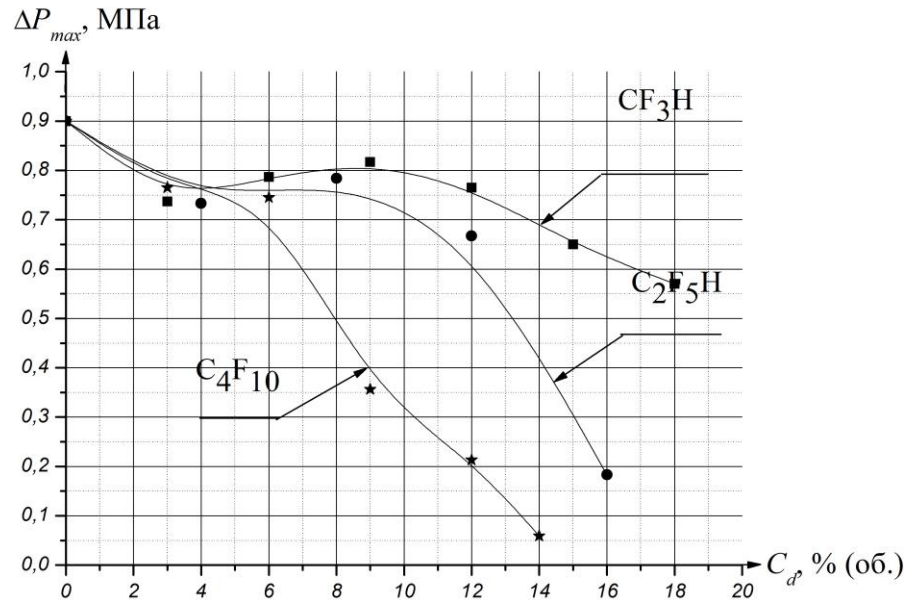


Рисунок 4.9 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических водородсодержащих смесей (ΔP_{max}) от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 25 %(об.)

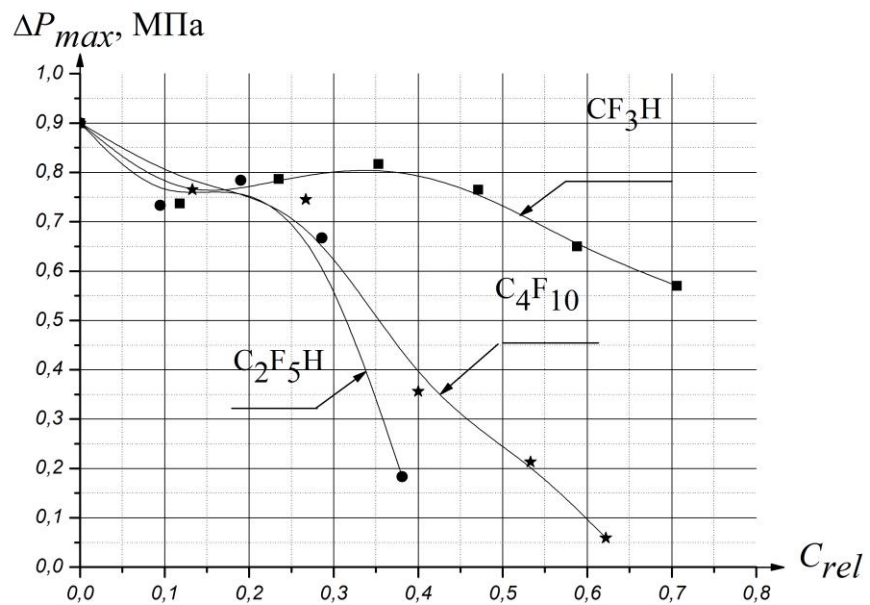


Рисунок 4.10 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических водородсодержащих смесей (ΔP_{max}) от относительного содержания флегматизатора (C_{rel}) при концентрации кислорода в окислительной среде 25 %(об.)

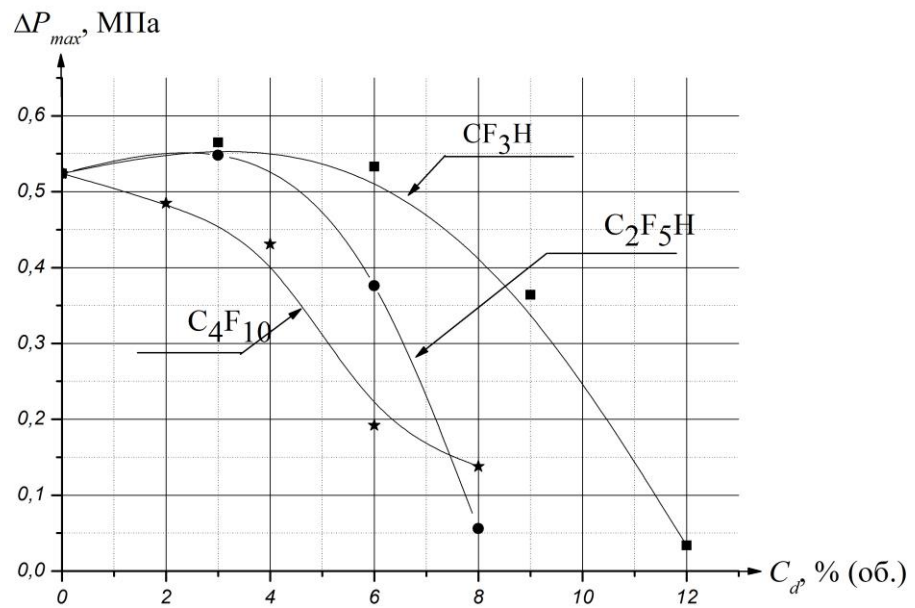


Рисунок 4.11 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических водородсодержащих смесей (ΔP_{max}) от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 15 % (об.)

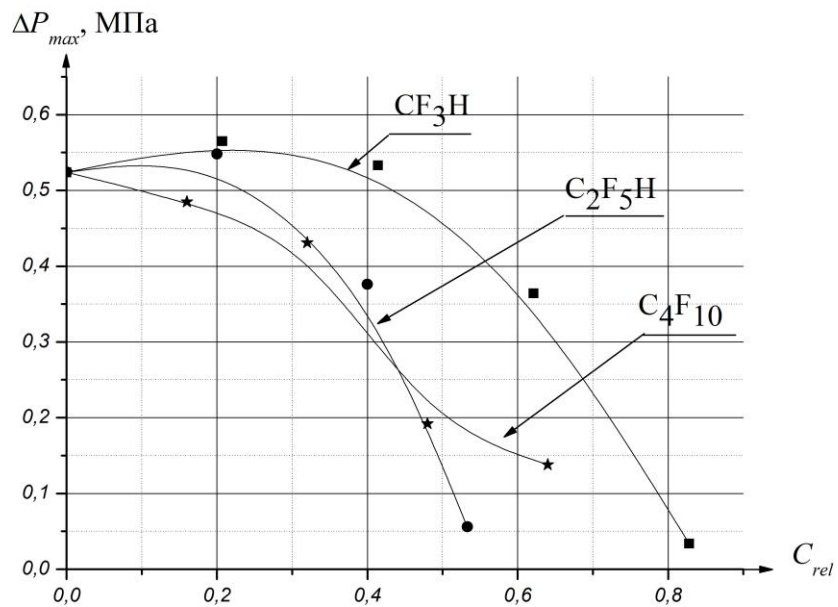


Рисунок 4.12 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических водородсодержащих смесей (ΔP_{max}) от относительного содержания флегматизатора (C_{rel}) при концентрации кислорода в окислительной среде 15 % (об.)

С другой стороны, имеют место реакции обрыва реакционных цепей при взаимодействии радикалов Н, ОН и О с фторированными углеводородами и продуктами их превращения во фронте пламени. Один из возможных механизмов этого процесса для CHF_3 приведен выше в разделе 4.1 [156].

Для C_2HF_5 и C_4F_{10} этот механизм, безусловно, гораздо сложнее, однако можно сделать вывод о том, что чем больше молекула фторированного углеводорода, тем сильнее его химическое воздействие на пламя, как это было упомянуто в предыдущем разделе работы для случая горения в воздухе. Это отмечено ранее в работе [157], в которой выявлен ряд важных особенностей ингибирования горения фторированными углеводородами, которые приведен выше в разделе 4.1.

Указанными особенностями и определяется заметно более высокая ингибирующая эффективность C_2HF_5 и C_4F_{10} по сравнению с CHF_3 , для которого вплоть до концентрации флегматизатора $C_{\text{rel}} \approx 0,4$ преобладает промотирование. При этом существенных отличий от поведения ΔP_{max} в зависимости от C_d для концентраций кислорода 15 и 25 %(об.) не наблюдается.

На рисунках 4.13, 4.14 приведены зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\text{max}}$ от содержания фторированных углеводородов C_d . Как и в случае горения метансодержащих смесей, происходит монотонное снижение $(dP/dt)_{\text{max}}$ с ростом C_d . Качественно аналогичная картина наблюдается для зависимости нормальной скорости горения S_u от концентрации флегматизатора C_d (см. рисунки 4.15, 4.16). При этом наиболее эффективным флегматизатором, как и в случае горения метансодержащих смесей, является C_4F_{10} , что обусловлено отмеченными выше особенностями ингибирования горения посредством фторированных углеводородов. Ингибирование реализуется в процессах, аналогичных приведенным выше для флегматизации посредством CHF_3 .

Таким образом, в настоящем разделе работы проведено экспериментальное исследование влияния фторированных углеводородов (трифторметан (CHF_3), пентафторэтан (C_2HF_5), перфторбутан (C_4F_{10})) на характеристики горения около-стехиометрических смесей водорода в окислительных средах, представляющих собой смеси азота и кислорода с содержанием O_2 15 и 25 %(об.).

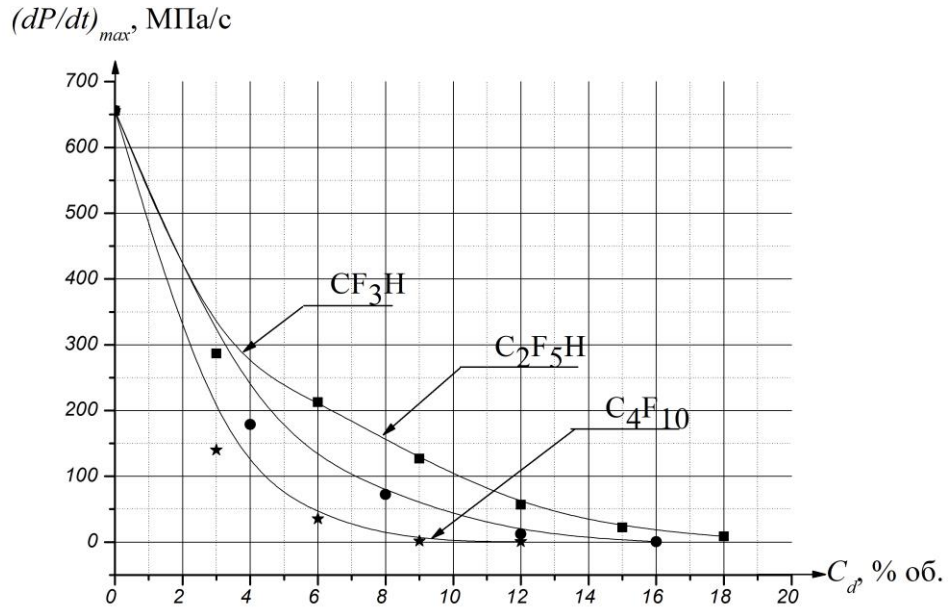


Рисунок 4.13 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $((dP/dt)_{max})$ околостехиометрических водородсодержащих смесей от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 25 %(об.)

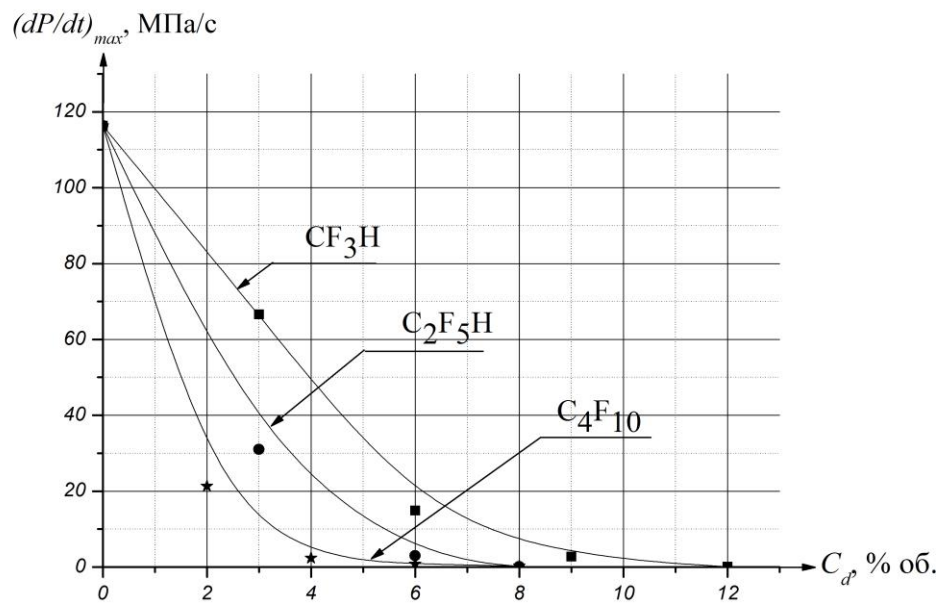


Рисунок 4.14 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва $((dP/dt)_{max})$ околостехиометрических водородсодержащих смесей от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 15 %(об.)

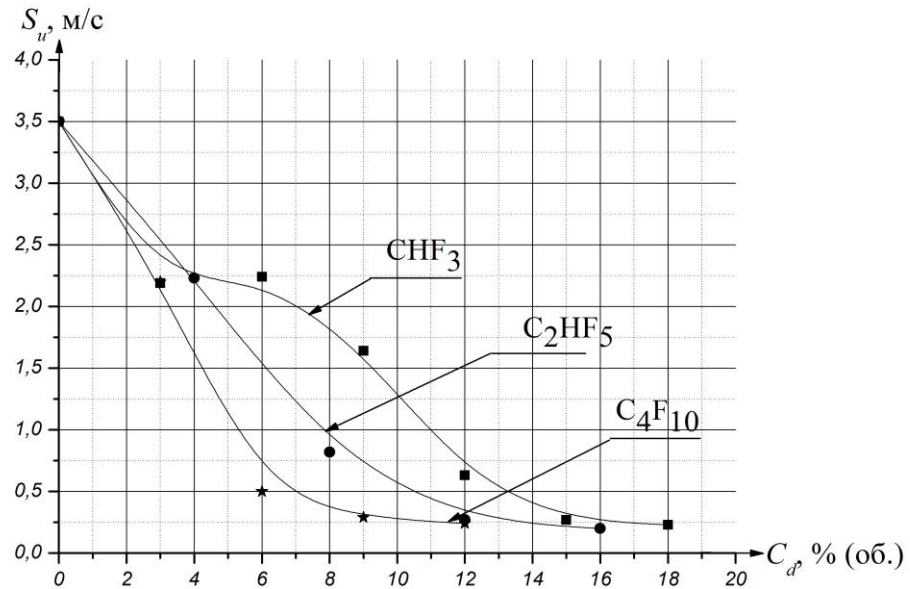


Рисунок 4.15 – Зависимость нормальной скорости горения околостехиометрических водородсодержащих смесей (S_u) от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 25 %(об.)

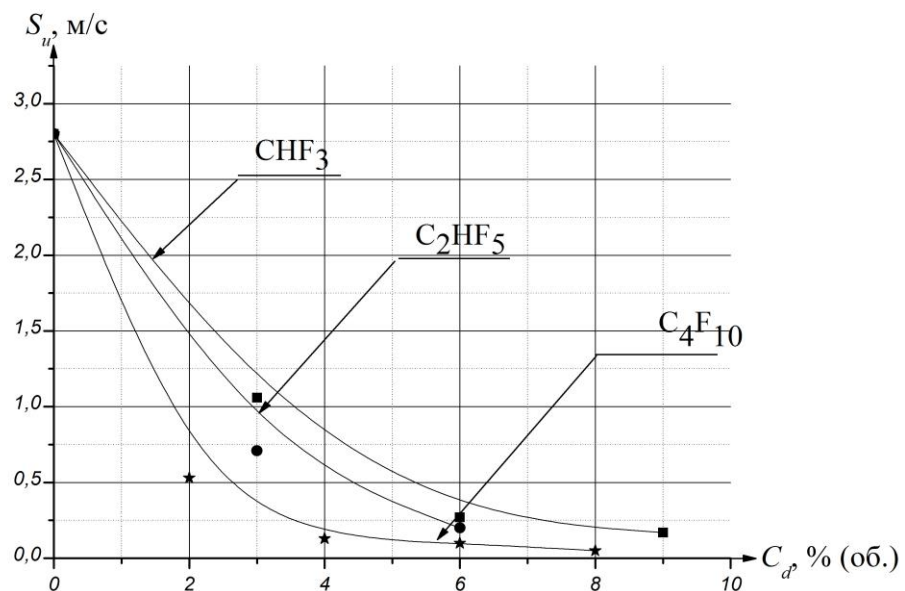


Рисунок 4.16 – Зависимость нормальной скорости горения околостехиометрических водородсодержащих смесей (S_u) от содержания флегматизатора (C_d) при концентрации кислорода в окислительной среде 15 %(об.)

Определены зависимости максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения от содержания фторированных флегматизаторов C_d . Показано, что в диапазоне относительной концентрации трифторметана C_{rel} от 0 до 0,4 максимальное давление взрыва относительно слабо зависит от содержания флегматизатора. В тоже время максимальное давление взрыва в случае C_2HF_5 и C_4F_{10} падает с ростом C_{rel} . Максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ и нормальная скорость горения S_u монотонно уменьшаются с увеличением содержания каждого из изученных флегматизаторов. При этом наибольшей эффективностью обладает перфторбутан (C_4F_{10}).

4.3 Определение характеристик горения околостехиометрических смесей вида $CH_4 - (O_2 + N_2) -$ фторированный углеводород в замкнутом сосуде

Для достижения цели широкого использования фторированных углеводородов, безопасных с точки зрения разрушения озонового слоя земной атмосферы, для пожаротушения и взрывопреупреждения выполнен ряд исследований, посвященных как определению характеристик горения, так и кинетике процессов горения с участием фторированных углеводородов [14, 25, 26, 28, 31, 34, 35, 43, 44, 143, 150, 151, 153, 154, 158-160]. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючий газ – окислительная среда – фторированный ингибитор определены в работах [14, 25, 26, 34, 35], причем исследования [25, 26, 34, 35] проводились не только для окислительной среды, представляющей собой воздух, но и для смесей азота и кислорода с повышенным и пониженным содержанием кислорода. В работах [43, 44, 161] в качестве окислительной среды использовали закись азота (N_2O). Другие параметры горения газовых смесей с наличием фторированных углеводородов в замкнутом сосуде (максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения) определялись в работах [25, 28, 31, 34, 35]. Однако все указанные работы

касались газовых смесей около предельного состава. Что касается околостехиометрических смесей, то в этой области публикаций значительно меньше. Так, в работах [153, 154] изучено влияние фторированных углеводородов на быстрое дефлаграционное горение газовых смесей в трубах. Отмечено, что, как и в работах [14, 25, 26, 28, 31, 34, 35, 43, 44, 143, 150, 151, 153, 154, 158], фторированные углеводороды могут как промотировать, так и ингибировать горение газовых смесей. В разделе 4.1 настоящей работы экспериментально изучено влияние фторированных углеводородов на характеристики горения околостехиометрических водородовоздушных и метановоздушных смесей в замкнутом сосуде, и также была отмечена двойственная роль фторированных агентов как промотеров и ингибиторов горения.

Из указанного выше следует вывод, что влияние фторированных углеводородов на горение околостехиометрических смесей метана, в которых окислительная среда имеет отличное от воздуха (повышенное или пониженное) содержание кислорода, в литературе не описано. В связи с этим настоящий раздел работы посвящен экспериментальному исследованию влияния фторированных углеводородов на горение метана в окислительных средах, представляющих собой смесь азота и кислорода содержащих 15 и 25 %(об.) O_2 . Поскольку метан является типичным предельным углеводородом, результаты настоящего исследования могут быть в той или иной степени перенесены и на другие предельные углеводороды.

Опыты также проводили на установке «Вариант» при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли максимальное давление взрыва, максимальную скорость нарастания давления взрыва и нормальную скорость горения. На рисунках 4.17 – 4.20 представлены зависимости максимального давления взрыва (ΔP_{\max}) от содержания флегматизатора для околостехиометрических метановоздушных смесей. Для удобства анализа данные приведены как для случая, когда по оси абсцисс отложена абсолютная концентрация флегматизатора (C_d) (см. рисунки 4.17, 4.19), так и для случая, когда по оси абсцисс отложена величина C_{rel} , представляющая собой отношение величины C_d к содержанию фторированного углеводорода в точке флегматизации, которое ранее было определено в работе [34].

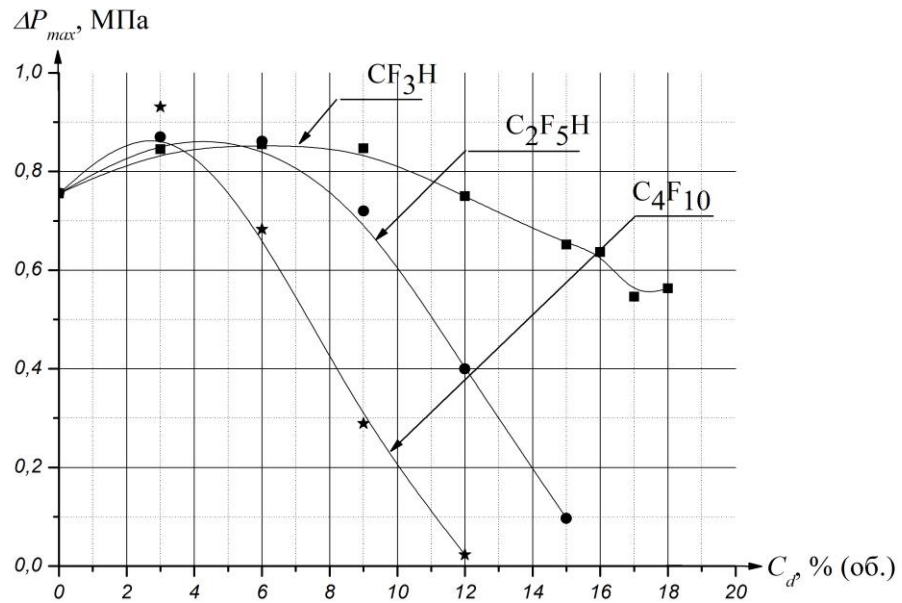


Рисунок 4.17 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (ΔP_{max}) от содержания флегматизатора (C_d) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

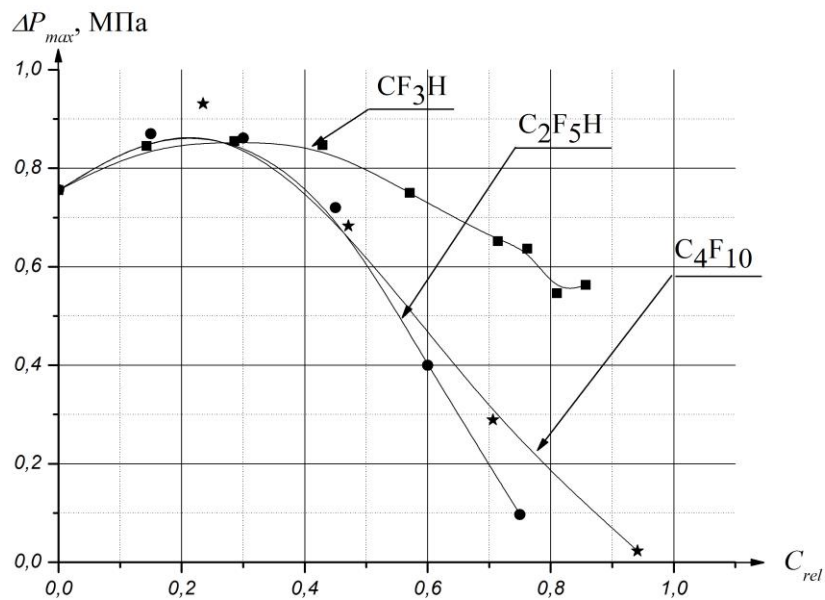


Рисунок 4.18 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (ΔP_{max}) от относительного содержания флегматизатора (C_{rel}) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

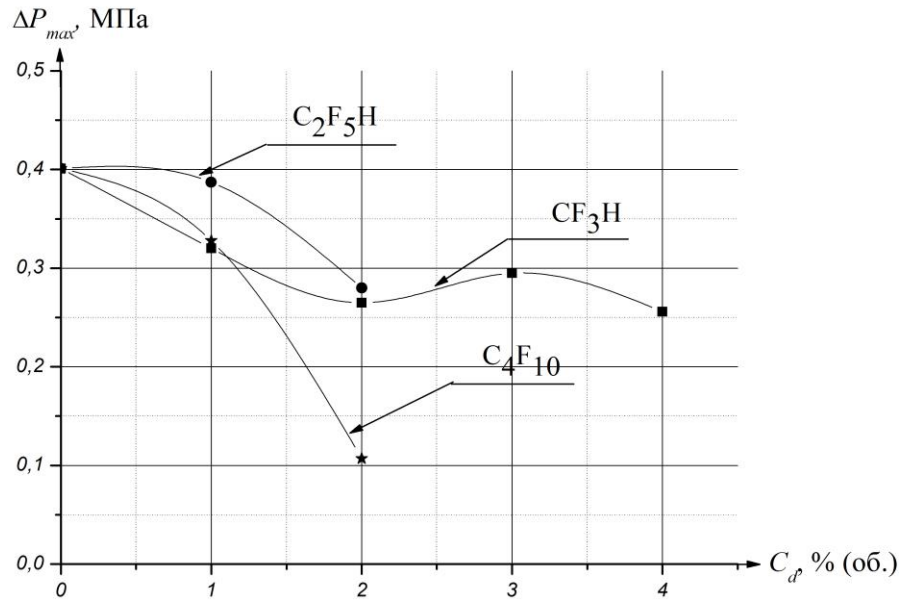


Рисунок 4.19 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (ΔP_{max}) от относительного содержания флегматизатора (C_d) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 15%(об.)

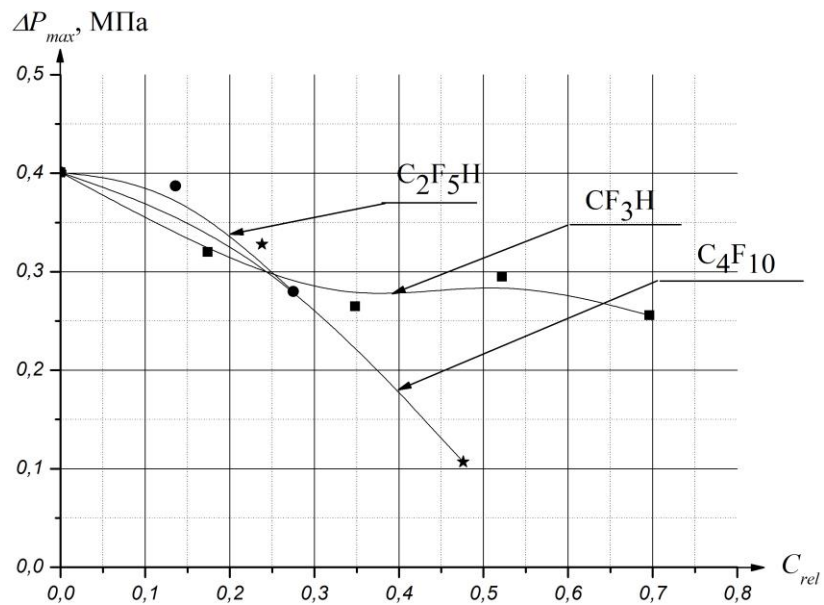


Рисунок 4.20 – Зависимость максимального давления взрыва околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (ΔP_{max}) от относительного содержания флегматизатора (C_{rel}) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 15%(об.)

Из зависимостей, представленных на рисунках 4.17, 4.18 видно, что для концентрации O_2 в окислительной среде, равной 25 % (об.), и при относительно небольших содержаниях фторированных углеводородов (C_{rel} в пределах от 0 до 0,2 – 0,4 в зависимости от вида флегматизатора) происходит небольшое повышение ΔP_{max} с дальнейшим его снижением при приближении к флегматизирующим концентрациям. При содержании кислорода в окислительной среде 15 % (об.) максимумы в зависимости ΔP_{max} от содержания флегматизатора не наблюдаются.

На рисунках 4.21, 4.22 приведены зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва ($(dP/dt)_{max}$) от содержания фторированных углеводородов.

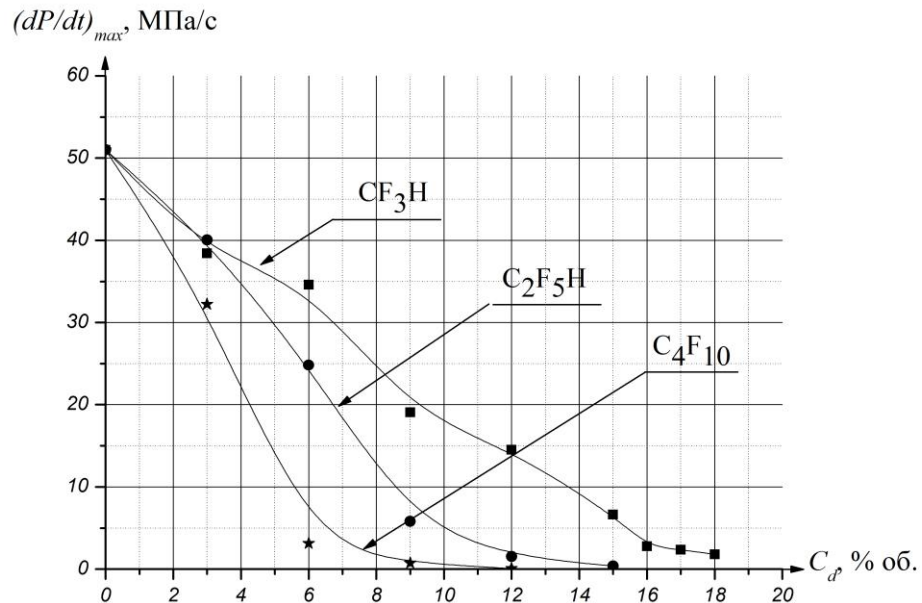


Рисунок 4.21 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва оклостехиометрических смесей CH_4 – воздух ($(dP/dt)_{max}$) от содержания флегматизатора (C_d) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

В отличие от случая с максимальным давлением взрыва максимумы в зависимостях $(dP/dt)_{max}$ от C_d не наблюдаются, и происходит монотонное падение максимальной скорости нарастания давления взрыва с ростом концентрации флегматизатора.

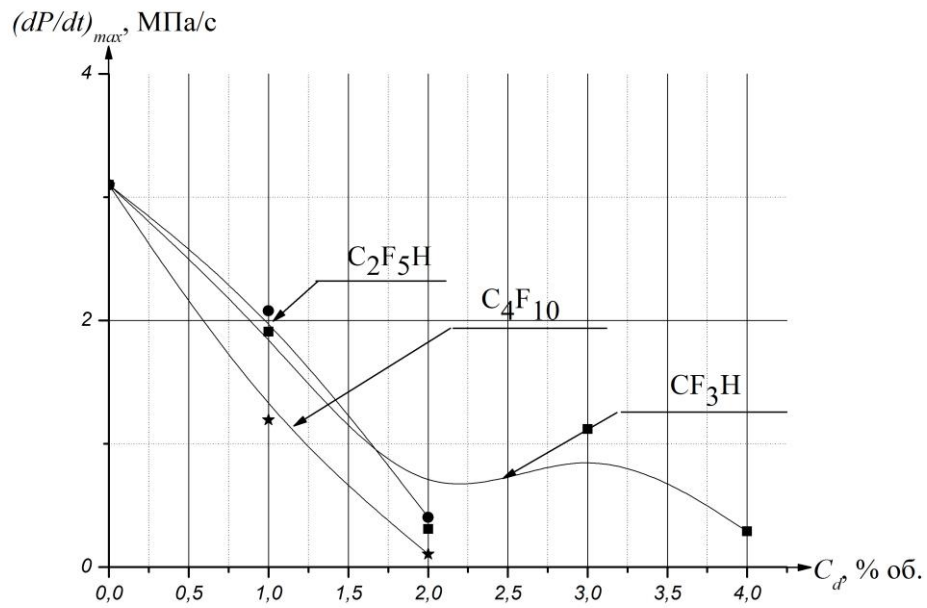


Рисунок 4.22 – Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва околостехиометрических смесей CH_4 – воздух ($(dP/dt)_{max}$) от содержания флегматизатора C_d для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 15 % (об.)

Качественно аналогичная картина наблюдается и для зависимости нормальной скорости горения S_u от содержания фторированного углеводорода C_d (см. рисунки 4.23, 4.24).

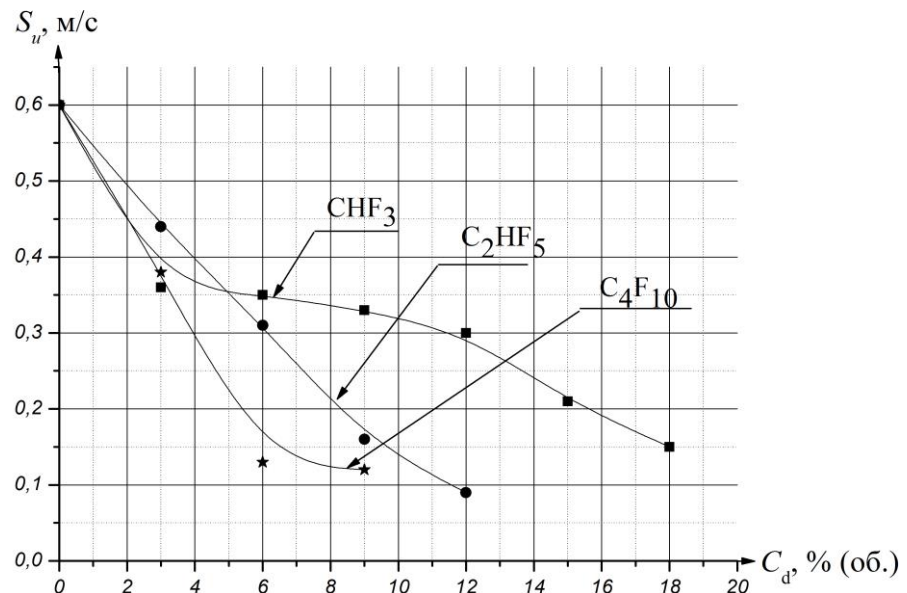


Рисунок 4.23 – Зависимость нормальной скорости горения околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (S_u) от содержания флегматизатора (C_d) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

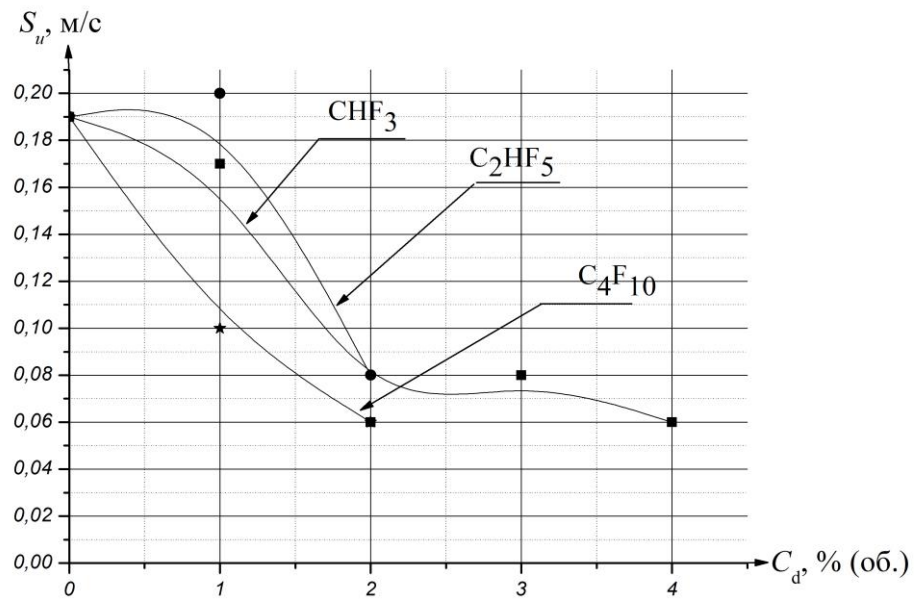


Рисунок 4.24 – Зависимость нормальной скорости горения околостехиометрических смесей CH_4 – воздух (S_u) от содержания флегматизатора (C_d) для различных фторированных углеводородов при концентрации кислорода в окислительной среде 15 % (об.)

При этом наиболее эффективным флегматизатором является C_4F_{10} . Связано это, на наш взгляд, не с более высокой мольной теплоемкостью этого вещества, а со следующим обстоятельством, выявленным в разделе 4.1 настоящей работы. Как отмечено ранее в работе [157], исходный фторированный ингибитор не регенерируется, а продукты превращения исходного ингибитора во фронте пламени активно взаимодействуют с радикалами H , OH и O , в значительной степени определяя эффективность ингибирования. При этом ясно, что чем крупнее молекула фторированного углеводорода, тем больше реакционных актов реализуется при взаимодействии исходного ингибитора и продуктов его превращения с активными центрами H , OH и O .

Как следует из представленных результатов, фторированные углеводороды могут иметь как промотирующее, так и ингибирующее воздействие на горение метана в различных окислительных средах (в первую очередь в зависимости от того, по какому параметру мы оцениваем эффект, и от концентрации ингибитора). Промотирующее влияние проявляется в повышении максимального давления взрыва (ΔP_{max}) при введении в смесь метан – окислительная среда фторированного углеводорода и сравнительно невелико (ΔP_{max} повышается

не более чем на 10 – 15 %) (см. рисунки 4.17, 4.18). Этот эффект значительно ниже, чем для околопредельных смесей, для которых повышение максимального давления взрыва может происходить на 300 – 400 %, однако только для бедных смесей.

В работах [34, 35] это объяснено на основе представлений о дополнительном тепловыделении в реакциях, где метан играет роль горючего, что может быть проиллюстрировано брутто-реакциями (VII) – (IX), представленными в разделе 4.1 настоящей работы. Эти реакции существенны в случае, когда имеет место значительный недостаток горючего (малые значения коэффициента избытка горючего ϕ , не превышающие 0,7 – 0,8). Для околостехиометрических смесей, изученных в настоящей работе, наличие дополнительного горючего в виде фторированного углеводорода не играет существенной роли из-за сбалансированности состава околостехиометрической смеси, где основное горючее – метан, находится в оптимальном соотношении с кислородом. Обращает на себя внимание тот факт, что с понижением концентрации кислорода в окислительной среде с 25 до 15 %(об.) эффект промотирования исчезает (на рисунках 4.19, 4.20 наблюдается монотонное снижение максимального давления взрыва с ростом концентрации фторированного углеводорода). Для такой окислительной среды, как воздух, эффект небольшого роста ΔP_{\max} с увеличением C_d также наблюдается, что подтверждается результатами, представленными в разделе 4.1 настоящей работы.

Причина отсутствия эффекта промотирования при содержании кислорода в окислительной среде 15 %(об.) заключается, на наш взгляд, в следующем. Реакции (VII) – (IX), представленные в разделе 4.1 настоящей работы, являющиеся брутто-реакциями, протекают, безусловно, многостадийно с участием радикалов H, OH и O. При малых концентрациях O_2 в окислительной среде эффект ингибирования за счет этих реакций превалирует над эффектом промотирования.

Эффект ингибирования горения газов фторированными углеводородами рассмотрен в ряде работ (например, [143, 156, 157]). Этот эффект связан с реакциями радикалов как с исходным ингибитором, так и продуктами

его превращения во фронте пламени. Реакции ингибирования на примере CHF_3 приведены выше в разделе 4.1 [156]. Эти реакции, а также реакции, аналогичные приведенным (в случае ингибиторов C_2HF_5 и C_4F_{10}), объясняют как отсутствие максимумов в зависимостях ΔP_{max} от C_d при содержании кислорода в окислительной среде 15 %(об.), так и монотонное снижение $(dP/dt)_{max}$ и S_u с ростом содержания в смеси фторированных углеводородов.

Таким образом, в настоящем разделе работы представлены результаты экспериментального исследования влияния фторированных углеводородов (трифторметан CHF_3 , пентафторэтан C_2HF_5 , перфторбутан C_4F_{10}) на характеристики горения оклостехиометрических смесей метана в окислительных средах, представляющих собой смеси азота и кислорода с содержанием O_2 15 и 25 %(об.). Определены зависимости максимального давления взрыва, максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения от содержания фторированных флегматизаторов. Показано, что в зависимости от концентраций флегматизатора и кислорода в окислительной среде и параметра, по которому оценивают эффект действия флегматизатора, может иметь место как эффект промотирования, так и эффект ингибирования. Эффект промотирования по такому показателю, как максимальное давление взрыва, имеет место для концентрации кислорода в окислительной среде 25 %(об.) и содержания флегматизатора от 0 до 0,2 – 0,4 от флегматизирующих концентраций. В остальных случаях, преобладает эффект ингибирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

2. Показано, что добавки фторированных углеводородов к оклостехиометрическим газовым смесям могут одновременно приводить к росту максимального давления взрыва и падению максимальной скорости нарастания давления взрыва и нормальной скорости горения.

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pollard, R.T. *The flammability limits of fluorobenzenes in oxygen and oxygen – nitrogen mixtures* [Text] / R.T. Pollard // *Combustion and flame*. – 1971. – № 3. – P. 337–342.
2. Fuller, L.E. *Fluorocarbon combustion studies. IV – fundamental burning velocities of perfluorocyclobutane – oxygen mixtures* [Text] / L.E. Fuller, E.A. Fletcher // *Combustion and flame*. – 1969. – № 3. – P. 434–436.
3. Croom, E.F. *The combustion of hydrocarbons and fluorosubstituted hydrocarbons with nitrogen trifluoride and nitrogen trifluoride – oxygen mixtures* [Text] / E.F. Croom // *Combustion and flame*. – 1966. – № 1. – P. 71–77.
4. Warnatz, J. *Concentration – pressure – and temperature – dependence of the flame velocity in hydrogen – oxygen – nitrogen mixtures* [Text] / J. Warnatz // *Combustion Science and Technology*. – 1981. – № 5/6. – P. 203–213.
5. Баратов, А.Н. Новые средства пожаротушения [Текст] / А.Н. Баратов // Журнал ВХО им Д.И. Менделеева. – 1976. – № 4. – С. 369–379.
6. Mattula, R.A. *Burning velocities of fluorocarbon – oxygen mixtures* [Text] / R.A. Mattula, D.I. Orloff, J.T. Agnew // *Combustion and Flame*. – 1970. – № 1. – P. 97–102.
7. Simmons, R.F. *The burning velocities of near limit mixtures of propane, air and hydrogen bromide* [Text] / R.F. Simmons, N.W. Right // *Combustion and Flame*. – 1972. – № 2. – P. 203–206.
8. Yu, G. *Laminar flame speeds of hydrocarbon – air mixtures with hydrogen addition* [Text] / G. Yu, C.K. Laro, C.K. Wu // *Combustion and Flame*. – 1986. – № 3. – P. 339–347.
9. Андреева, Н.В. Нормальные скорости распространения пламени в смесях СО – О₂ – СО₂ [Текст] / Н.В. Андреева, А.И. Эльтанатов, И.И. Стрижевский // Физика горения и взрыва. – 1987. – № 4. – С. 41–44.

10. Лисочкин, Я.А. Определение параметров взрыва при дефлаграции в замкнутом объеме газообразных фторированных мономеров и их смесей [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк, В.А. Рыкунов. // *Химическая физика*. – 1998. – № 11. – С. 117–119.

11. *Noto, T. Inhibition effectiveness of halogenated compounds [Text] / T. Noto, V. Babushok, A. Hamins, W. Tsang // Combustion and Flame*. – 1998. – № 1/2. – P. 147–160.

12. *Babushok, V. Inhibition influence on the bistability of a CSTR [Text] / V. Babushok [et al.] // Combustion and Flame*. – 1997. – V. 108. – № 1. – P. 61–70.

13. Азатын, В.В. Ингибирование развившейся детонации водородовоздушных смесей [Текст] / В.В. Азатын [и др.] // *Доклады Академии Наук*. – 2001. – № 1. – С. 55–58.

14. *Ohtani, H. Experimental study on flammability characteristics of perfluorocarbons [Text] / H. Ohtani // Proceedings of the 6-th International Symposium: Fire Safety Science*. – Melbourne: IAFSS, 2001. – P. 245–254.

15. *Ohtani, H. Combustion characteristics of flammable gas mixtures with halon alternatives gases [Text] / H. Ohtani // Proceedings of the 2-nd NRIFD Symposium: Science, Technology and Standards for Fire Suppression Systems*. – Mitaka, Tokyo: National Research Institute of Fire and Disaster, 2002. – P. 131–140.

16. Лисочкин, Я.А. Флегматизация метановоздушных смесей составами на основе углекислого газа и азота с добавками галоидуглеводородов [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // *Физика горения и взрыва*. – 2005. – № 5. – С. 23–28.

17. *Takahashi, A. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases [Text] / A. Takahashi [et al.] // Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – V. A105. – P. 27–37.

18. Заманщиков, В.В. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов [Текст] / В.В. Заманщиков, В.А. Бунев // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – № 4. – С. 15–24.

19. Лисочкин, Я.А. Взрывоопасность смесей трудногорючих хладонов с воздухом при повышенных давлениях [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // Физика горения и взрыва. – 2001. – № 1. – С. 32–34.

20. Zabetakis, M.G. *Flammability characteristics of combustible gases and vapors* [Text] / M.G. Zabetakis // *Bulletin 627. Bureau of Mines.* – 1965. – 121 p.

21. Шебеко, Ю.Н. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее – разбавитель – закись азота [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 3. – С. 48–51.

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

23. Azatyan, V.V. *Flammability limits of H₂ – N₂ – O₂ – inhibitor mixtures with different oxygen concentrations* [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // *Pulsed and continuous detonations.* – Moscow: Torus press. – 2006. – P. 21–25.

24. 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.] // *Sixth ISHPMIE proceedings.* – V. II. – P. 418–428.

25. 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. – P. 494–500.

26. Азатян, В.В. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях H₂ – O₂ – N₂ – ингибитор [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Химическая физика. – 2008. – № 7. – С. 72–78.

27. 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: Fire Science and Technology.* – Hong Kong: China, 2007. – P. 734.

28. 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.

29. *Azatyany, 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. Azatyany [et al.] // Proceedings of the 5th International Seminar: Fire and Explosion Hazards. – Edinburgh: University of Edinburgh, 2008. – P. 273–281.*

30. 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.

31. Шебеко, Ю.Н. Влияние ингибиторов на нормальную скорость горения богатых околопредельных водородсодержащих смесей [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Журнал физической химии. – 2009. – № 4. – С. 719–725.

32. *Shebeko, Yu. N. The influence of inhibitors on the normal rate of combustion of rich near-limit hydrogen-containing mixtures [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2009. – № 4. – P. 719–725.*

33. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [Текст]. – Введ. 1991-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 100 с.

34. Азатян, В.В. Двойственная роль фторированных углеводородов как флегматизаторов и промотеров горения газовых смесей [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // Пожарная безопасность. – 2008. – № 3. – С. 40–51.

35. 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.

36. *Shebeko, Yu.N. On inhibition and promotion of methane combustion by fluorinated hydrocarbons in oxidizers with different oxygen content [Text] / Yu. N. Shebeko, V.V. Azatyan, V. Yu. Navzenya // Proceedings of the 6th International Seminar: Fire and Explosion Hazards. – UK: University of Leeds, 2010. – P. 621.*

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

38. *Shebeko, A.Yu. An influence of trifluoromethane on near - limit methane nitrous- oxide premixed flames [Text] / A.Yu. Shebeko [et al.] // Book of Abstracts of the 7th International Seminar: Flame Structure. – Russia: Novosibirsk, 2011. – P. 63.*

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

40. 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.

41. 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.

42. *Azatyan, V.V. Flammability limits in mixtures of flammable gas (CH₄, H₂) – N₂O – fluorinated hydrocarbons [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the Seventh International Seminar: Fire and Explosion Hazards (ISFEH7). – USA: Providence, RI, 2013. – P. 312–320.*

43. *Shebeko, A.Yu. An experimental investigation of an inertization effectiveness of fluorinated hydrocarbons in relation to premixed H₂ - N₂O and CH₄ - N₂O flames. [Text] / A.Yu. Shebeko, [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2013. – № 26. – P. 1639–1645.*

44. 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.

45. *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. – № 1. – P. 65–70.*

46. Шебеко, А.Ю. Влияние бромистого водорода на нормальную скорость горения смесей водорода и метана с закисью азота и азотокислородными составами [Текст] / А.Ю. Шебеко, Ю.Н. Шебеко, А.В. Зубань // Пожарная безопасность. – 2011. – № 2. – С. 25–35.

47. Маршалл, В. Основные опасности химических производств [Текст] / В. Маршалл // пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 672 с.

48. *Jansson, L. In: International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosion [Text] / L. Jansson [et al.] // The Eighth International Colloquium: Dust Explosions. – USA: Illinois, 1998. – P. 171–174.*

49. Кравченко, В.С. Воспламеняющая способность электрического искрения [Текст] / В.С. Кравченко // Электричество. – 1952. – № 9. – С. 21–25.

50. Кочерга, Н.Г. Исследование условий обеспечения взрывоопасности рудничного производства, при эксплуатации которого возможно фрикционное горение: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 [Текст] / Кочерга Николай Григорьевич. – Днепропетровск, 1967. – 22 с.

51. А.с. 211009 СССР, МПК F 04d. Вентилятор [Текст] / И.А. Рашевский [и др.] (СССР). – № 1076585/24-6; заявл. 16.05.1966; опубл. 08.02.1968, Бюл. № 7. – 2 с. : ил.

52. *Powell, F. Ignition of Gases and Vapors [Text] / F. Powell // Industrial and Engineering Chemistry. – 1969. – V. 61. – P. 29–37.*

53. Гескин, С.С. Поджигание горючих смесей при одиночных ударах и моделирование процесса искрообразования [Текст] / С.С. Гескин, И.И. Стрижевский // Безопасность труда в промышленности. – 1968. – № 4. – С. 49–51.

54. Гескин, С.С. Условия применения алюминиевых сплавов во взрывоопасных помещениях [Текст] / С.С. Гескин // Безопасность труда в промышленности. – 1970. – № 6. – С. 48–49.

55. Гескин, С.С. Исследование процесса поджигания взрывоопасных парогазовоздушных смесей нагретыми при трении и ударах телами и выбор конструкционных материалов для подвижных узлов взрывозащищенного электрооборудования: в кн. взрывобезопасное электрооборудование [Текст] / С.С. Гескин. – М.: Энергия. – 1971. – С. 31–35.

56. Кочерга, Н.Г. К вопросу применения пневмозабутовочных машин в шахтах опасных по газу: в кн. безопасная эксплуатация электромеханического оборудования [Текст] / Н.Г. Кочерга. – Макеевка – Донбасс. – 1970. – С. 13–19.

57. Монюшко, В.Н. Количественная оценка взрывоопасности фрикционных искр [Текст] / В.Н. Монюшко // Безопасность труда в промышленности. – 1983. – № 12. – С. 37–38.

58. Кочерга, Н.Г. Предотвращение вспышек метана при работе исполнительных органов горных машин с помощью орошения: в кн. безопасная эксплуатация электромеханического оборудования [Текст] / Н.Г. Кочерга. – Макеевка – Донбасс. – 1971. – С. 3–9.

59. Гескин, С.С. Испытание взрывобезопасных вентиляторов [Текст] / С.С. Гескин, Н.Г. Кочерга // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1965. – № 10. – С. 37–38.

60. *Proust, C. Development of a method for predicting the ignition of explosive atmospheres by mechanical friction and impacts [Text] / C. Proust, [et al.] // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2007. – V. 20. – P. 349–369.*

61. *Komai, T. Ignition of methane - air mixtures by frictional sparks from light alloys [Text] / T. Komai, S. Uchida, M. Umezumi // Safety Science. – 1994. – V. 17. – № 1. – P. 91–102.*

62. *Powell, F. Ignition of flammable gases and vapors by friction between footwear and flooring materials [Text] / F. Powell // Journal of Hazardous Materials. – 1977. – V. 2. – P. 309–319.*

63. Schurlz, F. *Experimentelle Untersuchungen über die Zündfähigkeit von Schlagfunken gegenüber explosiblen gasförmigen Gemischen* [Text] / F. Schurlz, P. Dittmar // *In: Arbeitsschutz*. – 1963. – V. 10. – P. 259–266.

64. Пат. 2049332 Российская Федерация, МПК G01 N 33/20, E 21F 5/00. Способ испытания на фрикционную безопасность образцов из легких сплавов [Текст] / Ихно С.А., Белоконов Г.С.; заявитель и патентообладатель Макеевский науч.-исслед. ин-т по безопасности работ в горной промышленности. – № 5067567/28; заявл. 18.09.1992; опублик. 27.11.1995, Бюл. № 21. – 3 с.: ил.

65. Proust, Ch. *A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust clouds* [Text] / Ch, Proust // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2006. – V. 19. – № 2. – P. 104–120.

66. Powell, F. *Ignition of gases and vapors by friction and impact* [Text] / F. Powell // *Industrial Engineering Chemistry*. – 1969. – V. 61. – № 12. – P. 29–37.

67. Lunn, G. *Frictional ignition of powders: A review* [Text] / G. Lunn // *Health and Safety Laboratory, Harpur Hill, BUXTON, Derbyshire SK17 9JN. UK*. – 2002. – 34 p.

68. Kragelskii, I.V. *Friction and Wear* [Text] / I.V. Kragelskii. – London: Butterworth, 1965. – 150 p.

69. Proust, C. *Toward modeling of frictional ignition* [Text] / C. Proust, D. Raveau // *Proceedings of the 11th International Symposium: Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*. – Praha, 2004. – P 3348-3358.

70. Mc Geehin, P. *Optical techniques in industrial measurements: safety in hazardous environments* [Text] / Mc P. Geehin [et al.] // *Final report № 3365/0/165/90/8-BCR-UK*, 1994. – 15 p.

71. Carleton, F. *Prenormative research on the use of optics in potentially explosive atmospheres* [Text] / F. Carleton [et al.] // *Final report № SMT4-CT96-2104*, 2000. – 145 p.

72. Rogers, R. *Ignition of dust clouds and dust deposits by friction sparks and hotspot* [Text] / R. Rogers [et al.] // *Communication to Hazards XIX*. – Manchester: Institution of Chemical Engineers, 2006. – P. 387–400.

73. Beyer, M. *Mechanisch erzeugte Zündgefahren in explosionfähigen Atmosphären – Ergebnisse des MECHEX – Projektes* [Text] / M. Beyer [et al.] // 10 PTB – BAM Kolloquium zum Fragen des chemisches and physikalischen sicherheitstechnik. – Berlin: BAM, 2004. – P. 7–12.

74. Киселев, Я.С. Физические модели горения в системе пожарной безопасности [Текст] / Я.С. Киселев, О.А. Хорошилов, Ф.В. Демехин. – Санкт – Петербург: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2009. – 347 с.

75. BS EN 15967:2011. *Determination of maximum explosion pressure and the maximum rate of pressure rise of gases and vapours* [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2012. – 42 p.

76. BS EN 14034-1:2004+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds – Part 1: Determination of the maximum explosion pressure P_{\max} of dust clouds* [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2011. – 30 p.

77. BS EN 14034-2:2006+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 2: Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{\max}$ of dust clouds* [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2011. – 32 p.

78. BS EN 14034-3:2006+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 3: Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds* [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2011. – 30 p.

79. BS EN 14034-4:2004+A1:2011. *Determination of explosion characteristics of dust clouds - Part 4: Determination of the limiting oxygen concentration LOC of dust clouds* [Text]. – London: BSI Standards Limited, 2011. – 34 p.

80. Andrews, G.E. *Determination of Burning Velocities: A Critical Review* [Text] / G.E. Andrews, D. Bradley // *Combustion and Flame*. – 1972. – № 2. – P. 133-153.

81. Мольков, В.В. Вентиляция газовой дефлаграции [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 05.26.03: защищена 04.02.1997 / Мольков Владимир Валентинович. – М., 1996. – 703 с.

82. Gerstein, M. *Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method* [Text] / M. Gerstein, O. Levine, E.L. Wong // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – № 1. – P. 418–422.

83. Guénoche, H. *Changes in the shape of flames propagating in tubes* [Text] / H. Guénoche, M. Jouy // *Symposium (International) on Combustion*. – 1953. – V. 4. – P. 403–407.

84. Uberoi, M.S. *Flow Field of a Flame in a Channel* [Text] / M.S. Uberoi // *Physics of Fluids*. – 1959. – V. 2. – P. 72–78.

85. Льюис, Б. Горение, пламя и взрывы в газах [Текст] / Б. Льюис, Г. Эльбе. – изд. 2-е. – М.: Мир, 1968. – 592 с.

86. Кумагаи, С. Горение [Текст] / С. Кумагаи. – М.: Химия, 1979. – 255 с.

87. Бабкин, В.С. Влияние кривизны на скорость распространения ламинарного пламени в бедной пропано-воздушной смеси [Текст] / В.С. Бабкин, И.Л. Кузнецов, Л.С. Козаченко. – М.: АН СССР. – 1962. – № 3. – С. 625–627.

88. Fristrom, R.M. *Flame Zone Studies. II. Applicability of One Dimensional Models to Three Dimensional Laminar Bunsen Flame Fronts* [Text] / R.M. Fristrom // *The Journal of Chemical physics*. – 1956. – V. 24. – P. 888.

89. Fristrom, R.M. *Definition of burning velocity and a geometric interpretation of the effects of flame curvature* [Text] / R.M. Fristrom // *Physics of Fluids*. – 1965. – V. 8. – P. 273–280.

90. Glassman, I. *Combustion* [Text] / I. Glassman. – New-York: Academic Press, 1977. – 275 p.

91. Gibbs, G.J. *Effect of Molecular Structure on Burning Velocity* [Text] / G.J. Gibbs, H.F. Calcote // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1959. – V. 4. – P. 226.

92. Andersen, J.W. *Measurement of Normal Velocities of Propane-Air Flames from Shadow photographs* [Text] / J.W. Andersen, R.S. Fein // *The Journal of Chemical physics*. – 1950. – V. 18. – P. 441–444.

93. Garner, F.H. *Determination of burning velocities in benzene-air mixtures* [Text] / F.H. Garner, R. Long, G.K. Ashforth // *Fuel*. – 1949. – V. 28. – P. 272–276.

94. Smith, F.A. *Measurement of Flame Velocity by a Modified Burner Method* [Text] / F.A. Smith, S.F. Pickering // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1936. – V. 17. – P. 7–43.

95. Lewis, B., *Stability and structure of burner flames* [Text] / B. Lewis, G. von Elbe // *The Journal of Chemical physics*. – 1943. – V. 11. – P. 75–97.

96. Andersen, J.W. *Measurement of Normal Velocities and Flame Temperatures of Bunsen Flame* [Text] / J.W. Andersen, R.S. Fein // *The Journal of Chemical physics*. – 1949. – V. 17. – P. 1268–1274.

97. Powling, J. *A new burner method for the determination of low burning velocities and limits of inflammability* [Text] / J. Powling // *Fuel*. – 1949. – V. 28. – P. 25.

98. Egerton, A.C. *Flame propagation: the measurement of burning velocities of slow flames and the determination of the limits of combustion* [Text] / A.C. Egerton, S.K. Thabet // *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*. – 1952. – V. 211. – P. 445–471.

99. Egerton, A.C. *The determination of burning velocities of slow flames* [Text] / A.C. Egerton, G.N. Badamin. // *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*. – 1955. – V. 228. – P. 297–322.

100. Dixon-Lewis, G. *Some observations on the combustion of methane in premixed flames* [Text] / G. Dixon-Lewis, A. Williams. // *Eleventh Symposium (International) on Combustion*. – Pittsburgh: The combustion Institute, 1967. – P. 951–958.

101. Edmondson, H. *The burning velocity of methane/air flames inhibited by methyl bromide* [Text] / H. Edmondson, M.P. Heap. // *Combustion and Flame*. – 1969. – V. 13. – P. 472–478.

102. Burning, L.E. *Velocities of Bunsen Burner Flames by the Flame-Pressure Method* [Text] / L.E. Bollinger, W.A. Strauss, R. Edse // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1957. – V. 49. – P. 768–773.

103. Edmondson, H. *Ambient atmosphere effects in flat-flame measurements of burning velocity* [Text] / H. Edmondson, M.P. Heap, R. Pritchard // *Combustion and Flame*. – 1970. – V. 14. – P. 195–201.

104. Cullen, R.E. *A Non-Dimensional Correlation of Flame Propagation at Subatmospheric Pressures* [Text] / R.E. Cullen // *Trans. ASME*. – 1953. – V. 75. – P. 43–49.

105. Badin, E.J. *Burning Velocity of Butadien-1,3 with Nitrogen-Oxygen and Helium Mixtures* [Text] / E.J. Badin, J.G. Stuart, R.N. Pease // *Journal of Chemical Physics*. – 1949. – V. 3. – P. 314–316.

106. Stevens, F.W. *The rate of flame propagation in gaseous explosive reactions* [Text] / F.W. Stevens // *J. Am. Chem. Soc.* – 1928. – V. 50. – P. 3244.

107. Price, T.W. *Factors affecting flame velocity in stoichiometric carbon monoxide oxygen mixtures* [Text] / T.W. Price, J.H. Potter // *Trans. ASME*. – 1953. – V. 75. – P. 91–96.

108. Fiock, E.F. *Flame Speeds and Energy Considerations for Explosions in a Spherical Bomb* [Text] / E.F. Fiock [et al.] // *NACA. Report*. – № 682. – Wash. – 1940. – P. 20.

109. Бабкин, В.С. Влияние давления на нормальную скорость пламени метано-воздушной смеси [Текст] / В.С. Бабкин, Л.С. Козаченко, И.Л. Кузнецов // ПТМФ. – 1964. – № 3. – С. 145–149.

110. Бабкин, В.С. Исследование влияния давления на нормальную скорость пламени методом начального участка в бомбе постоянного объема [Текст] / В.С. Бабкин, А.В. Вьюн, Л.С. Козаченко // *Физика горения и взрыва*. – 1966. – № 2. – С. 52–60.

111. Agrawal, D.D. *Experimental Determination of Burning Velocity of Methane-Air Mixtures in a Constant Volume Vessel* [Text] / D.D. Agrawal // *Combustion and Flame Journal*. – 1981. – № 3. – P. 243–252.

112. Andrews, G.E. *Determination of Burning Velocity by Double Ignition in a Closed Vessel* [Text] / G.E. Andrews, D. Bradley // *Combustion and Flame Journal*. – 1973. – № 1. – P. 77–89.

113. Bradley, D. *Burning Velocities of Methane-Air Mixtures Using Hot-Wire Anemometers in Closed-Vessel Explosions* [Text] / D. Bradley, G.F. Hundy // *Thirteen Symposium (international) on Combustion*. – The Combustion Institute, 1971. – P. 575–582.

114. Ellis, O.C. *De C. Flame movement in gaseous explosive mixtures* [Text] / O.C. Ellis // *Fuel in Science and Practice*. – 1928. – V. 7. – P. 336–344.

115. Raezer, S.D. *Measurement of laminar flame speeds of ethylene-air and propane-air mixtures by the double kernel method* [Text] / S.D. Raezer, H.L. Olsen // *Combustion and Flame Journal*. – 1962. – V. 6. – P. 227–232.

116. Agnew, J.T. *The Pressure Dependence of Laminar Burning Velocity by the Spherical Bomb Method* [Text] / J.T. Agnew, L.B. Graiff // *Combustion and Flame Journal*. – 1961. – № 3. – P. 209–219.

117. Eschenbach, R.C. *Use of the Constant- Volume Bomb Technique for Measuring Burning Velocity* [Text] / R.C. Eschenbach, J.T. Agnew // *Combustion and Flame Journal*. – 1958. – № 3. – P. 273–285.

118. Andrews, G.E. *The Burning Velocity of Methane- Air Mixtures* [Text] / G.E. Andrews, D. Bradley // *Combustion and Flame Journal*. – 1972. – № 3. – P. 275–288.

119. Dixon-Lewis, G. A. *Method for the measurement of the temperature distribution in the inner cone of a Bunsen flame* [Text] / G. Dixon-Lewis, M.J.W. Wilson // *Trans. Faraday Soc.* – 1951. – V. 47. – P. 1106–1114.

120. Günther, R. *Meßwerte der Flammengeschwindigkeit von Gasen und Gasmischen* [Text] / R. Günther, G. Janisch. // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1971. – V. 43. – P. 975–978.

121. Rallis, C.J. *Laminar Burning Velocity of Acetylene-Air Mixtures by the Constant Volume Method: Dependence on Mixture Composition, Pressure and Temperature* [Text] / C.J. Rallis, A.M. Garforth, J.A. Steinz // *Combustion and Flame Journal*. – 1965. – № 3. – P. 345–356.

122. *Garforth, A.M. Laminar Burning Velocity of Stoichiometric Methane-Air: Pressure and Temperature Dependence [Text] / A.M. Garforth, C.J. Rallis // Combustion and Flame Journal. – 1978. – № 1. – P. 53–68.*

123. *Flamm, L. Combustion of an Explosive Gas Mixture within a Closed Vessel [Text] / L. Flamm, H Mache // Wien: Ber. Acad. Wiss. – 1917. – Bd. 126. – P. 9–44.*

124. Бабкин, В.С. Уравнения для определения нормальной скорости пламени в сферической бомбе постоянного объема [Текст] / В.С. Бабкин, Ю.Г. Кононенко // Физика горения и взрыва. – 1967. – № 2. – С. 268–275.

125. Мольков, В.В. Нормальная скорость распространения пламени ацетано-воздушной смеси в зависимости от давления и температуры [Текст] / В.В. Мольков, В.П. Некрасов // Физика горения и взрыва. – 1981. – № 3. – С. 45–49.

126. *Lewis, B. Determination of the Speed of Flames and the Temperature Distribution in a Spherical Bomb from Time-Pressure Records [Text] / B. Lewis, G. von Elbe // Journal of Chemical Physics. – 1934. – № 5. – P. 283–290.*

127. Ямпольский, Ж. Взрывы водородо-воздушных смесей в закрытом сосуде при высоком давлении [Текст] / Ж. Ямпольский // В кн.: Вопросы горения и детонационных волн. – М.: С. Прайс, 1958. – С. 278–280.

128. *Bradley, D. Mathematical Solutions for Explosions in Spherical Vessels [Text] / D. Bradley, A. Mitcheson // Combustion and Flame Journal. – 1976. – № 2. – P. 201–217.*

129. Светозаров, В.В. Элементарная обработка результатов измерений [Текст] / В.В. Светозаров. – М.: Изд. МИФИ, 1983. – 52 с.

130. Инструкция по наливу, сливу и перевозке сжиженных углеводородных газов в железнодорожных вагонах-цистернах [Текст]: утв. Мингазпромом СССР 28.12.1979: ввод в действие с 01.01.1980. – М.: Недра, 1980. – 32 с.

131. Технические требования на запорно-пломбировочные устройства механические для железнодорожных цистерн и вагонов [Текст]. – М.: МПС, 1998. – 5 с.

132. Правила противопожарного режима в Российской Федерации [Текст]: утв. Пост. Прав. Рос. Федерации от 25.04.2012 № 390. – М.: Эксмо, 2016. – 112 с. – ISBN 978-5-699-93311-2.

133. Таубкин, С.И. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы [Текст] / С.И. Таубкин. – М.: ВНИИПО МЧС России, 1998. – 600 с.

134. ГОСТ 22782.0-81 (СТ СЭВ 3141-81). Электрооборудование взрывозащищенное. Общие технические требования и методы испытаний [Текст]. – Введ. 1982-07-01. – М.: Госстандарт. – 1982. – 32 с.

135. ГОСТ 32407-2013 (ISO/DIS 80079-36). Взрывоопасные среды. Часть 36. Неэлектрическое оборудование для взрывоопасных сред. Общие требования и методы испытаний [Текст]. – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ. – 2015. – 86 с.

136. Технический регламент Таможенного союза 012/2011. О безопасности оборудования для работы во взрывоопасных средах [Электронный ресурс]: утв. реш. комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 № 825. – Режим доступа: <http://www.tsouz.ru>.

137. Методика оценки искробезопасности материалов [Текст]. – М.: ВНИИПО МЧС России. – 2000. – 11 с.

138. Шебеко, Ю.Н. Экспериментальная оценка искрообразующей способности материалов в среде горючих газов и паров [Текст] / Ю.Н. Шебеко, [и др.] // Материалы XV научн.-практ. конф.: Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков. – М.: ВНИИПО МЧС России, 1999. – Ч. 1. – С. 24–26.

139. Шебеко, Ю.Н. Методы исследования искробезопасности материалов [Текст] / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2000. – № 1. – С. 18–27.

140. Зельдович, Я.Б. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах [Текст] / Я.Б. Зельдович, В.В. Воеводский. – М.: Московский механический институт, 1947. – 209 с.

141. Баратов, А. Н. Пожарная опасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. изд. в 2 кн. [Текст] / А. Н. Баратов [и др.] – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – 496 с.; Кн. 2. – 384 с.

142. Hamins, A. *Extinction of nonpremixed flames with halogenated fire suppressant* [Text] / A. Hamins, D. Trees, H.K. Chelliah // *Combustion and Flame Journal*. – 1994. – № 2. – P. 221–230.
143. Linteris, G.T. *Inhibition of premixed methane – air flames by fluoromethanes* [Text] / G.T. Linteris, L. Truett // *Combustion and Flame Journal*. – 1996. – № 1/2. – P. 15–27.
144. Takahashi, K. *An investigation of combustion of bromine – free polyfluorocarbons* [Text] / K. Takahashi, Y. Sekuji, T. Inomata // *Combustion Science and Technology*. – 1994. – V. 102. – № 1-6. – P. 213–230.
145. Копылов, С.Н. Гептафторпропан как замена хладона 111 В2 в тушении и взрывопреупреждении [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, С.М. Игумнов // *Пожарная безопасность*. – 2005. – № 2. – С. 51–55.
146. Баратов, А.Н. Новое средство объемного пожаротушения [Текст] / А.Н. Баратов, А.А. Родин, О.П. Ребристая // *Пожарная безопасность*. – 2005. – № 6. – С. 76–78.
147. Копылов, С.Н. Дибромиды как перспективные огнетушащие составы с коротким временем жизни в атмосфере [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов, О.Н. Карпухин // *Пожарная безопасность*. – 2005. – № 4. – С. 79–82.
148. Leclerc, V. *Inhibiting effect of CF₃I on the reaction between CH₄ and O₂ in a jet – stirred reaction* [Text] / V. Leclerc [et al.] // *Combustion and Flame Journal*. – 1997. – V. 109. – № 2. – P. 285–292.
149. Saito, W. *Fire extinguishing effect of mixed agents of halon 1301 and inert gas* [Text] / W Saito, Y. Saso [et al.] // *Proceedings of the 5th International Symposium: Fire Safety Science*. – Melbourne: IAFSS, 1997. – P. 901–910.
150. Liao, C. *Flammability limits and peak concentrations: the use of new technique and results* [Text] / C. Liao, Y. Ogawa, Y. Saso // *Proceedings of the 2nd International Seminar: Fire and Explosion of Substances and Venting of Deflagrations*. – Moscow: VNIPO, 1997. – P. 195–206.

151. Holmstedt, G. *Investigation of scale effects of halon and alternatives regarding flame extinguishing, inerting concentration and thermal decomposition products* [Text] / G. Holmstedt, P. Andersson, J. Andersson // *Proceedings of the 4th International Symposium: Fire Safety Science*. – Ottawa: IAFSS, 1995. – P. 853–864.

152. Linteris, G. *The exothermic reaction of fire suppressants* [Text] / G. Linteris [et al.] // *Proceedings of the Seventh International Seminar: Fire and Explosion Hazards*. – University of Maryland. – 2013. – P. 443–452.

153. Grosshandler, W.L. *Suppression effectiveness of extinguishing agents under highly dynamic conditions* [Text] / W.L. Grosshandler, G.W. Gmurchzuk, D.L. Lowe // *Proceedings of the 4th International Symposium: Fire Safety Science*. – Ottawa: IAFSS, 1995. – P. 925–936.

154. Grosshandler, W.L. *Suppression of high speed flames and quasi detonation* [Text] / W.L. Grosshandler, G.W. Gmurchzuk // *Proceedings of the 5th international Symposium: Fire Safety Science*. – Melbourne: IAFSS, 1997. – P. 853–864.

155. Лисочкин, Я.А. Оценка взрываемости фторосодержащих мономеров по минимальному давлению зажигания при фиксированной энергии воспламенения [Текст] / Я.А. Лисочкин, В.И. Позняк // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – № 2. – С. 19–22.

156. Babushok, V. *Influence of CF_3I , CF_3Br and CF_3H on the high temperature combustion of methane* [Text] / V. Babushok [et al.] // *Combustion and Flame Journal*. – 1996. – V. 107. – № 4. – P. 351–367.

157. Копылов, С.Н. Механизм деструкции фторированных углеводородов в пламени [Текст] / С.Н. Копылов, С.А. Кольцов // *Пожарная безопасность*. – 2005. – № 2. – С. 56–62.

158. Shebeko, Yu. N. *The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel* [Text] / Yu. N. Shebeko [et al.] // *Combustion and Flame Journal*. – 2000. – № 4. – P. 542–547.

159. Азатян, В.В. Влияние хладонов на характеристики горения газовоздушных смесей в замкнутом сосуде [Текст] / В.В. Азатян [и др.] // *Пожаровзрывобезопасность*. – 1998. – № 3. – С. 8–18.

160. Azatyan, V.V. *Flammability limits in mixtures of flammable gas (CH₄, H₂) – N₂O – fluorinated hydrocarbons [Text] / V.V. Azatyan [et al.] // Proceedings of the Seventh International Seminar: Fire and Explosion Hazards. – University of Maryland, 2013. – P. 312–320.*

Приложение А

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

«Утверждаю»

Вице-президент НПИ

Председатель Экспертного Совета

по пожарной безопасности

ООО «Газпром проектирование»

Д.Т.Н.  Тагиев. Р.М.

"22" марта 2017 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Н.В.Голова «Особенности воспламенения и горения газов и паров в различных окислительных средах», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «Пожарная и промышленная безопасность» (отрасль- нефтегазовая)

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Н.В.Голова «Особенности воспламенения и горения газов и паров в различных окислительных средах» использованы при проектировании объектов газовой отрасли для обеспечения пожарной безопасности технологических сред газоперерабатывающих предприятий.

Заместитель генерального директора
ООО «Азбука безопасности»

 Е.К.Леонова

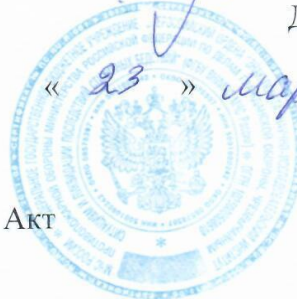
«Утверждаю»

Врио начальника ФГБУ ВНИИПО
МЧС России, кандидат технических
наук

Д.М.Гордиенко

« 23 » марта 2017г.

Акт



внедрения результатов диссертационной работы Н.В.Голова «Особенности воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах»

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Н.В.Голова «Особенности воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах» использованы при разработке проекта государственного стандарта ГОСТ Р «Конструкционные материалы. Метод испытания на искробезопасность» и при проведении НИР по обеспечению пожаровзрывобезопасности предприятий нефтегазовой отрасли.

Заместитель начальника
НИЦ НТП ПБ

А.Ю.Лагозин

Главный научный сотрудник,
д.т.н., профессор

И.А.Болодыан

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель начальника Академии
ГПС МЧС России по научной работе,
доктор технических наук, профессор

М.В.Алешков

«23» марта 2017г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук научного сотрудника ФГБУ ВНИИПО МЧС России Голова Николая Витальевича в учебном процессе Академии государственной противопожарной службы МЧС России на кафедре «Процессы горения» в составе учебно-научного комплекса процессов горения и экологической безопасности.

Комиссия в составе председателя: зам. начальника УНК процессов горения и экологической безопасности к.т.н. Комракова П.В., членов комиссии: профессора кафедры «Процессы горения» д.т.н., профессора Бегишева И.Р. и профессора кафедры «Процессы горения» к.т.н., доцента Сулименко В.А., составила настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы Голова Н.В. на тему «Особенности воспламенения и горения горючих газов и паров в различных окислительных средах» использованы в учебном процессе при разработке и написании лекций и учебного пособия по дисциплине «Теория горения и взрыва» по теме 3. «Пожаровзрывоопасные парогазовоздушные смеси» в разделе 3.2.2 «Влияние вида окислителя на концентрационные пределы распространения пламени» (учебник «Теория горения и взрыва» авторы: А.С. Андросов, И.Р. Бегишев, Е.П. Салеев, - М. : Академия ГПС МЧС России, 2015. - 248 с.)

Председатель комиссии:



П.В. Комраков

Зам. начальника УНК ПГ и ЭБ к.т.н.

Члены комиссии:

доцент кафедры «Процессы горения» к.т.н., доцент



А.С. Андросов

профессор кафедры «Процессы горения» д.т.н., профессор



И.Р. Бегишев