

УДК 614.841.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ
В ОКОЛОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ
ГОРЮЧИЙ ГАЗ – ОКИСЛИТЕЛЬ – ФТОРИРОВАННЫЙ УГЛЕВОДОРОД**

Кандидат техн. наук А.Ю. Шебеко

**ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной
обороны» МЧС России**

Проведены экспериментальные исследования характеристик горения околостехиометрических смесей горючий газ - окислительная среда - фторированный углеводород околостехиометрического состава. Окислительная среда представляла собой смесь азота и кислорода с содержанием последнего в окислительной среде 15, 20,6 (воздух) и 25 % (об.). В качестве фторированных углеводородов исследовали трифторметан, пентафторэтан и перфторбутан. Измерены максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения. Выявлено, что фторированные углеводороды могут проявлять как ингибирующее, так и промотирующее действие.

Ключевые слова: околостехиометрические смеси, околопредельные смеси, окислительная среда, максимальное давление взрыва, максимальная скорость нарастания давления взрыва, нормальная скорость горения.

**AN INVESTIGATION OF A FLAME PROPAGATION
IN NEAR STOICHIOMETRIC MIXTURES
FUEL – OXIDIZER – FLUORINATED HYDROCARBON**

A. Y. Shebeko

All Russian Scientific Research Institute for Fire Protection

Experimental investigations of characteristics of combustion of near stoichiometric mixtures of flammable gas – oxidizer – fluorinated hydrocarbon were carried out. Oxidizer was a mixture of nitrogen and oxygen with O₂ content 15, 20.6 and 25 % (vol.). Trifluoromethane CHF₃, pentafluoroethane C₂HF₅ and perfluorobutane C₄F₁₀ were used as oxidizers.

Experiments were carried out on an experimental set-up with a reaction vessel of a volume of 4.2 l. Flammable mixtures were prepared by partial pressures immediately in the reaction vessel after its preliminary evacuation. The mixtures were ignited by a fused nichrom wire of a diameter 0.3 mm at a supply on it an electrical voltage 42 V. A pressure in the reaction vessel during a flame propagation was measured by a low inertia pressure detector. A maximum explosion pressure, a maximum pressure rise on the explosion and a laminar burning velocity were used as parameters characterizing an inertization effectiveness of the fluorinated hydrocarbons. It was found that the fluorinated hydrocarbons can reveal both inhibitive and promotive action. The promotive action was revealed in an increase of the maximum explosion pressure at an addition of the small quantities of the fluorinated agent into the flammable mixture. But the maximum pressure rise on the explosion and the laminar burning velocity in this case drops rapidly. A remarkable difference in the influence of the fluorinated agents on near limit and near stoichiometric flames was revealed. A qualitative interpretation of the obtained results is given.

Keywords: near stoichiometric mixtures, near limit mixtures, oxidizer, maximum explosion pressure, maximum pressure rise on the explosion, laminar burning velocity.

Введение

Фторированные углеводороды являются одними из перспективных средств пожаротушения. Эти вещества стали использовать также и для флегматизации (постоянной или аварийной) горючих газовых смесей, образующихся на производственных объектах в результате аварий. В то же время в литературе не представлено достаточно данных, позволяющих реализовать этот метод взрывозащиты. В этой области следует отметить работы [1-7], которые, однако, рассматривают только случаи горения в воздухе. Можно отметить исследования в области воздействия фторированных углеводородов на околопредельные пламена [8,9], однако данных для околостехиометрических пламен явно недостаточно.

В связи с вышеизложенным настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию характеристик горения околостехиометрических смесей водорода и метана в окислительных средах, представляющих собой смеси кислорода и азота с различным содержанием O_2 , в присутствии фторированных углеводородов.

Методика эксперимента и полученные результаты

Опыты проводили на установке «Вариант». Основу ее составляет реакционный сосуд сферической формы из нержавеющей стали вместимостью $4,2 \text{ дм}^3$ [10]. Исследуемые газовые смеси готовили непосредственно в реакционном сосуде после его вакуумирования до остаточного давления не выше $0,5 \text{ кПа}$. Зажигание газовых смесей осуществляли в центре реакционного сосуда пережиганием нихромовой проволоочки диаметром $0,3 \text{ мм}$ электрическим током при подаче напряжения 42 В . В качестве горючего газа использовали водород и метан, в качестве флегматизаторов – пентафторэтан C_2HF_5 , трифторметан CHF_3 и перфторбутан C_4F_{10} .

Зажигание осуществляли по прошествии не менее 5 мин после завершения напуска компонентов, что является достаточным для удовлетворительного перемешивания. Давление в реакционном сосуде в процессе распространения пламени регистрировали пьезодатчиком. Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Определяли максимальное давление взрыва ΔP_{\max} , максимальную скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$, нормальную скорость горения S_{ui} .

На рис. 1 представлены типичные зависимости ΔP_{\max} от содержания флегматизаторов C_d для околостехиометрических смесей водорода (см. также [11]).

Видно, что при относительно малых концентрациях флегматизатора (до 30-50% от концентрации в точке флегматизации – «пиковой» точке кривой флегматизации) величина ΔP_{\max} достаточно слабо зависит от C_d , за исключением случая перфторбутана C_4F_{10} . Ход кривых $\Delta P_{\max} - C_d$ для различных флегматизаторов и концентраций кислорода в окислительной среде качественно близок для различных случаев. В наиболее сильной степени влияние на максимальное давление взрыва оказывает перфторбутан, в наименьшей степени – трифторметан. При этом может иметь место небольшой рост ΔP_{\max} с увеличением концентрации фторированного углеводорода.

На рис. 2 представлены зависимости $(dP/dt)_{\max}$ от C_d (см. также [11]). В отличие от зависимости ΔP_{\max} от C_d величина $(dP/dt)_{\max}$ достаточно быстро (причем монотонно) уменьшается с ростом содержания флегматизатора, несмотря на то, что максимальное давление взрыва при малых C_d изменяется слабо. Указанная зависимость возможна лишь при уменьшении нормальной скорости горения с ростом концентрации флегматизатора, что и наблюдается в эксперименте (рис.3) (см. также [11]). При этом проявляется ингибирующая способность фторированных углеводородов.

Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными для околопредельных смесей [9,10] показывает, что как ингибирующее, так и промотирующее действие фторированных углеводородов значительно слабее для околостехиометрических

смесей. Для бедных околопредельных смесей при введении в них фторированных углеводородов наблюдается значительно более высокое повышение максимального давления взрыва (повышение до двух раз, в то время как для оклостехиометрических смесей повышение происходит не более, чем на 10 %) (рис.1). Если для оклостехиометрических смесей при этом максимальное давление взрыва и нормальная скорость горения существенно уменьшаются (рис. 2, 3), то для околопредельных смесей может происходить значительное повышение максимального давления взрыва, а нормальная скорость горения либо изменяется немонотонно (водород), либо остается практически постоянной (метан). Причиной этого, на наш взгляд, является активное участие фторированных углеводородов в процессах горения околопредельных смесей в качестве дополнительного горючего (бедные смеси) или дополнительного окислителя (богатые смеси). В случае оклостехиометрических смесей дополнительного горючего или окислителя не требуется для повышения характеристик горения, поэтому в значительной мере проявляются ингибирующие свойства добавки.

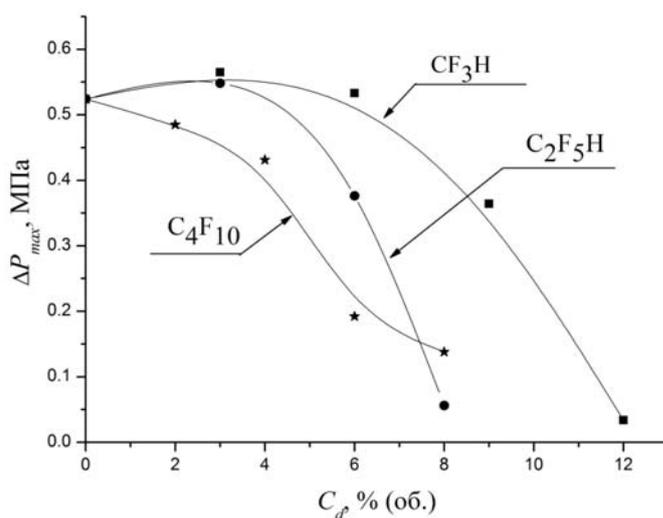


Рис.1. Типичные зависимости ΔP_{max} водорода от C_d при концентрации кислорода в окислителе 15 % (об.)

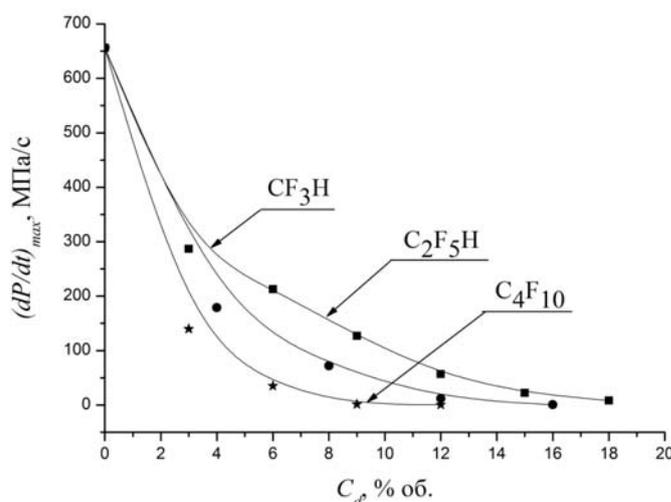


Рис.2. Типичные зависимости максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{max}$ водорода от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

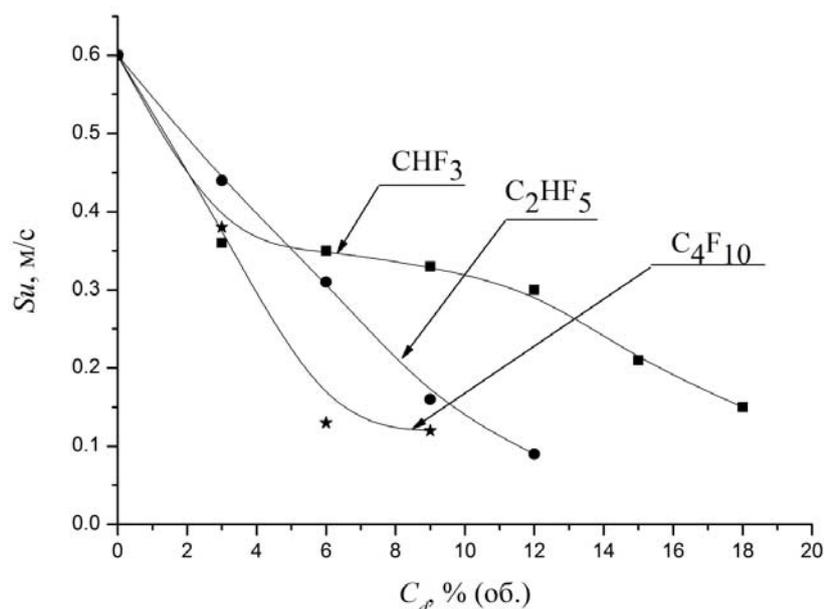
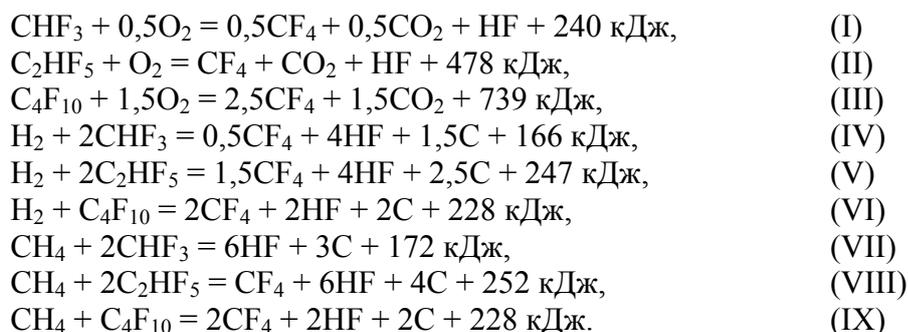


Рис. 3. Типичные зависимости нормальной скорости горения $S_{нi}$ метана от содержания флегматизатора C_d при концентрации кислорода в окислительной среде 25 % (об.)

Возникает вопрос, какими же химическими реакциями вызван рост ΔP_{max} при относительно небольших концентрациях фторированных агентов. Брутто-реакции фторированных углеводородов с кислородом, водородом и метаном протекают с заметным тепловыделением [8,9], что и обуславливает наблюдаемые эффекты.

Промотирующее действие фторированных добавок может быть объяснено наличием экзотермических реакций с их участием [8,9]:



Как следует из приведенных выше данных, превращения изученных в настоящей работе фторированных углеводородов во фронте пламени в качестве горючих и окислителей сопровождается значительным тепловым эффектом, что может качественно объяснить отмеченное выше явление промотирования. Приведенные реакции, безусловно, являются брутто-реакциями и протекают по многостадийному механизму.

Ингибирующее действие фторированных углеводородов описывается реакциями, протекающими между молекулами фторированных агентов и продуктами их превращения с радикалами H, OH и O [12].

Таким образом, вывод о том, обладает ли данное вещество ингибирующим или промотирующим действием, зависит, в том числе, и от вида параметра, по которому оценива-

ется это действие. Ингибирование может проявляться по одним параметрам (в нашем случае - $(dP/dt)_{max}$ и S_{ui}), а промотирование – по другим (в нашем случае - ΔP_{max}).

Распространение пламени принято описывать с позиций тепловой [13] или цепной теории [14,15]. Как известно, для распространения пламени скорость тепловыделения во фронте пламени должна превышать скорость теплопотерь. Когда концентрация горючего ниже нижнего концентрационного предела (нижний предел выбран для примера), скорость теплопотерь в реальных экспериментальных установках превышает скорость тепловыделения. Когда мы достигаем предельной концентрации горючего, вследствие цепного характера горения скорость тепловыделения скачком возрастает (наличие скачка принципиально важно) и превышает скорость теплопотерь. Пламя получает возможность распространяться. Однако если теплопотери велики (как, например, в случае огнепреградителей), скачка скорости тепловыделения может быть недостаточно для превышения скорости теплопотерь, и пламя не будет распространяться.

Полезно привести примеры коренных закономерностей горения газов, принципиально не описываемых теорией теплового горения. Эта теория базируется на модели реакции, протекающих при участии только валентно- насыщенных молекул. При этом рассматривается одностадийная реакция. Теория принципиально не объясняет, например, приведенные ниже фундаментальные факты. Факт протекания процессов горения, взрыва и детонации газов, т.е. факт горения.

Действительно, энергии активации реакций, как правило, превышают 45 ккал/моль, а предэкспоненциальные множители констант скорости, естественно, не могут превышать частоту столкновений, хорошо известную из кинетической теории газов. Между тем, в тепловой теории они в тысячи раз больше частоты двойных столкновений. В результате этого при реальных энергиях активации и предэкспоненциальных множителях характеристическое время (т.е. время уменьшения исходной концентрации в ϵ раз) таких реакций в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода. Поэтому, эта модель не обеспечивает даже сколько-нибудь заметный саморазогрев газовой смеси. В итоге реальные скорости реакций горения в тысячи раз больше, чем традиционная модель может обеспечить. Даже если рассматривать не характеристическое время, а время расхождения исходного горючего лишь на 2 %, то это время тоже при температурах горения оказывается на два-три порядка больше продолжительности горения. Таким образом, тепловая теория горения никак не объясняет сам факт горения газов. В силу сказанного выше теория не объясняет даже с качественной стороны основные закономерности горения, в том числе: распространение пламени, представляющее собой послойное воспламенение, сильную зависимость скорости реакций горения от температуры, не соответствующую формуле Больцмана и т.п. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [16].

Выводы

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияние фторированных углеводородов на характеристики горения оклостехиометрических смесей вида горючий газ – окислитель (смесь азота и кислорода с содержанием последнего 15, 20,6 и 25 %(об.)) – фторированный углеводород (трифторметан, пентафторэтан, перфторбутан). Показано, что добавки фторированных углеводородов могут приводить к незначительному росту максимального давления взрыва, в то время как максимальная скорость нарастания давления взрыва и нормальная скорость горения существенно уменьшаются. Проведено сравнение со случаем влияния фторированных углеводородов на околопредельные смеси, которое показало существенно иной характер влияния для околопредельных смесей. Дана качественная интерпретация полученных результатов.

Литература

1. Fluorinated halon replacement agents in explosion inerting / J.C. Catsonides, G.A. Andrews, H.H. Phylactou, A. Chattaway // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. - 2015. V.36, №6. P.544-552.
2. Лисочкин Я.А., Позняк В.И. Оценка взрываемости фторсодержащих мономеров и их смесей по минимальному давлению зажигания при фиксированной энергии воспламенения // *Физика горения и взрывов*. - 2006. Т.42, №2. С.19-22.
3. Копылов С.Н., Кольцов С.А. Механизм деструкции фторированных углеводов в пламени // *Пожарная безопасность*. - 2005. №2. С.56-62.
4. Pagliaro J.L., Linteris G.T., Babushok V.I. Premixed flame inhibition by $C_2HF_3Cl_2$ and C_2HF_5 // *Combustion and Flame*. - 2016. V.163, №1. P.54-65.
5. Combustion inhibition and enhancement of premixed methane-air flames by halon replacements / J.L. Pagliaro, G.T. Linteris, P.B. Sunderland, P.T. Baker // *Combustion and Flame*. - 2015. V.162, № 1. P.41-49.
6. Zhang K., Meng X., Wu J. Flammability limits of binary mixtures of dimethyl ether with diluent gases // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. - 2014. V.29, N3. P.138-143.
7. Babushok V.I., Linteris G.T., Baker P.T. Influence of water vapor on hydrocarbon combustion in the presence of hydrofluorocarbon agents // *Combustion and Flame*. - 2015. V.162, N5. P.2307-2310.
8. On inhibition and promotion of methane combustion by fluorinated hydrocarbons in oxidizers with different oxygen content / Yu.N.Shebeko, A.Yu.Shebeko, V.V.Azatyanyan, Navzenya // *Proceedings of the Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. Leeds, Research Publishing, - 2010. P. 621-631.
9. О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода / В.В. Азатыан, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко, В.Ю. Навценя // *Химическая физика*. - 2010. Т.29, № 9ю С.42-51.
10. Влияние хладонов на характеристики горения газозвушных смесей в замкнутом сосуде / В.В. Азатыан, Ю.Н. Шебеко, В.Ю. Навценя, С.Н. Копылов и др. // *Пожаровзрывобезопасность*. - 1998. Т.7, №3. С.8-18.
11. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород / А.Ю. Шебеко и др. // *Химическая физика*. – 2016. – Т. 35. – № 11. – С. 62 – 67.
12. The influence of halogenated fire suppressants on the combustion of $C_1 - C_2$ hydrocarbons / V. Babushok [et al.] // *Proceedings of Halon Alternatives Technical Working Conference (HOTWC)*. – USA: Albuquerque. - 1996. – P. 271–282.
13. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. - 1987. – 491 с.
14. Van Tiggelen, A., Deckers Y. Chain branching and flame propagation // *6th Symposium (International) on Combustion*. – New York: Reinhold Publishing Corporation. - 1957. – P. 61-66.
15. Weinberg, F.J. The significance of reactions of low activation energies to the mechanism of combustion // *Proceedings of the Royal Society*. – 1955. – V. A230. – P. 331-342.
16. Азатыан В.В. Роль реализации цепной лавины в критических условиях распространения пламени в газах // *Пожарная безопасность*. – 2012. – № 3. – С. 61 – 65.

Сведения об авторе

Шебеко Алексей Юрьевич, начальник отдела ФГБУ “Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны” МЧС России. Мкр. ВНИИПО, 12, г. Балашиха, Московская обл., 143903. Тел. – (985)9437602. E-mail: shebeko1979@bk.ru