

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

В. В. Азатян¹, Ю. Н. Шебеко², И. А. Болодьян², В. Ю. Навценя²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН 142432, Черноголовка
azatyan@ism.ac.ru

²ВНИИ противопожарной обороны МЧС России, 143903 Балашиха

Экспериментально исследовано влияние разбавителей различной химической природы (галоидоуглеводороды, ингибиторы ИСМАН, аэрозоль перегретой воды) на концентрационные пределы распространения пламени водорода и метана в воздухе. Найдено, что ингибиторы ИСМАН, представляющие собой алифатические углеводороды, эффективно снижают верхний концентрационный предел распространения пламени водорода даже по сравнению с таким известным ингибитором, как 1,2-дибромтетрафторэтан. Получены кривые флегматизации водорода и метана указанными выше разбавителями. Дана качественная интерпретация полученных результатов на основе представлений о различных кинетических режимах неизотермических цепных реакций.

Ключевые слова: водород, метан, флегматизация, ингибирование, галоидсодержащие разбавители, характеристики взрыва.

ВВЕДЕНИЕ

Метод флегматизации газовых смесей широко используется на практике для повышения пожаро- и взрывобезопасности технологического оборудования [1–4]. Для применения этого метода необходимы надежные данные по концентрационным пределам распространения пламени газовых смесей. В последнее время задача осложнилась действием Монреальской конвенции по ограничению применения озоноразрушающих веществ, к числу которых относятся наиболее эффективные ингибиторы горения (бромсодержащие хладоны, например, $C_2F_4Br_2$, CF_3Br). В связи с этим необходим поиск альтернатив бромхладонам [5–7], и настоящая работа является одним из проводимых во всем мире исследований по данному вопросу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили на экспериментальной установке «Вариант», описанной в работе [8]. Схема установки показана на рис. 1. Реакционная камера представляет собой сферический сосуд с внутренним диаметром 20 см (объем 4.2 дм³) из нержавеющей стали. Установка включает в себя также систему газоприготовления, обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда и подачу в него отдельных

компонентов газовой смеси. В качестве источника зажигания использовали либо электрическую искру, либо пережигаемую нихромовую проволоку. Зажигание осуществляли в центре реакционного сосуда, энергия зажигания около 10 Дж. Система регистрации распространения пламени состояла из датчика давления, запоминающего осциллографа и линий связи, обеспечивающих синхронизацию процесса зажигания с записью на осциллографе.

Принималось, что пламя распространяется, если давление в реакционном сосуде превышает 30 кПа. В качестве горючих газов использовали водород и метан, в качестве разбавителей — $C_2F_4Br_2$, CF_3Br , C_2F_5Br , NAFS-III (смесь фторированных предельных углеводородов), ингибиторы ИСМАН (Inh A₁ — гексен, Inh B — октен), а также аэрозоль перегретой воды.

Методика проведения эксперимента с газовыми составами подробно описана в работе [8]. Особенности методики опытов с аэрозолем перегретой воды в качестве флегматизатора заключается в следующем [9, 10]. В емкость при комнатной температуре заливали заранее отмеренное количество дистиллированной жидкости. Затем емкость герметизировали и нагревали до требуемой температуры. Горючую газопаровоздушную смесь готовили по

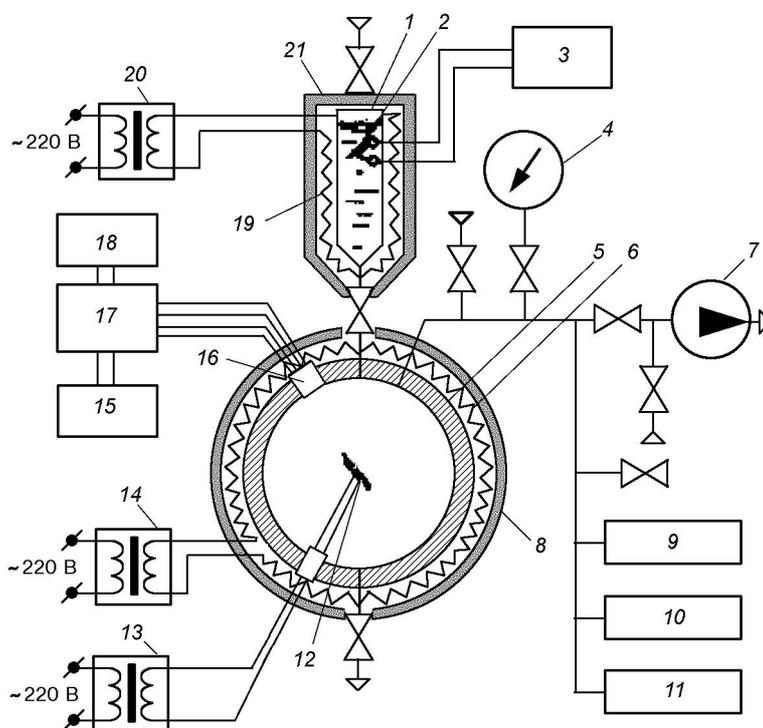


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки «Вариант»:

1 — емкость с перегретой водой; 2 — термопара; 3 — потенциометр; 4 — вакуумметр; 5 — реакционный сосуд; 6, 19 — спираль электронагревателя; 7 — вакуумный насос; 8, 21 — теплоизоляция; 9 — баллон с водородом; 10 — баллон с ингибитором; 11 — баллон с азотом; 12 — источник зажигания; 13, 14, 20 — трансформатор; 15 — осциллограф С9-8; 16 — датчик давления; 17 — усилитель; 18 — источник постоянного тока

парциальным давлениям в реакционном сосуде, предварительно вакуумированном до остаточного давления не более 0.1 кПа и нагретом до необходимой температуры, с выдержкой не менее 30 мин для перемешивания. Затем на короткое время (не более 1 с) обогреваемую емкость соединяли с реакционным сосудом. В результате некоторое количество перегретой воды попадало в реакционный сосуд с предварительно приготовленной горючей газовой смесью. Через фиксированное время после подачи перегретой воды (обычно 5 с) включали источник зажигания. Более подробно методика эксперимента по перегретой воде описана в работах [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2, 3 представлены зависимости концентрационных пределов распространения пламени в смесях водород — воздух и метан — воздух от содержания разбавителей. Видно, что ингибиторы ИСМАН (Inh A₁, Inh B) наиболее эффективно снижают верхний концентра-

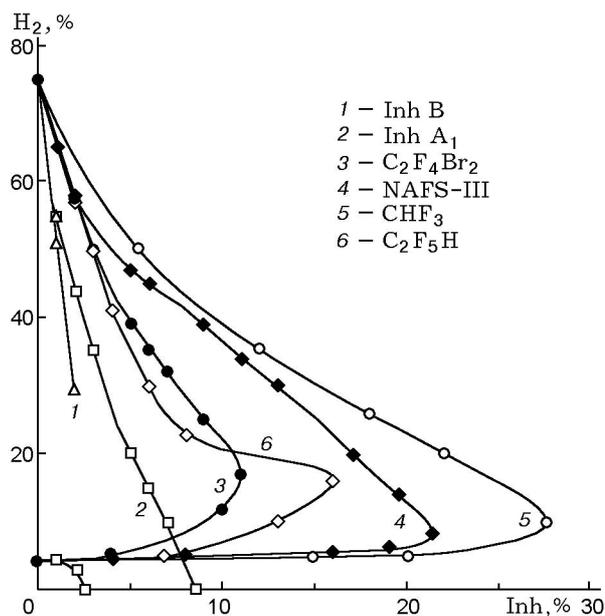


Рис. 2. Влияние различных ингибиторов на концентрационные пределы распространения водорода в воздухе

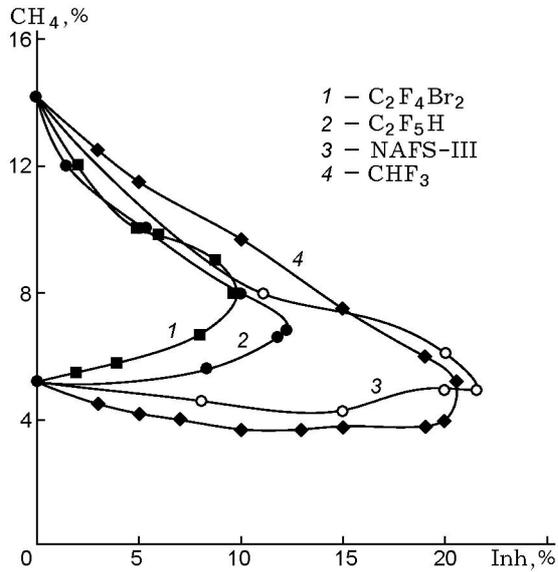


Рис. 3. Влияние различных ингибиторов на концентрационные пределы распространения метана в воздухе

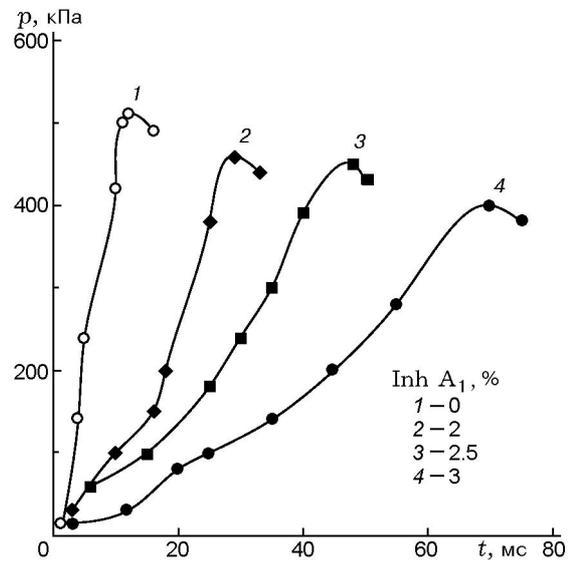


Рис. 4. Изменение давления во времени при сгорании смесей H₂—воздух—Inh A₁ в закрытом сосуде при концентрации водорода 30 % и различных содержаниях Inh A₁

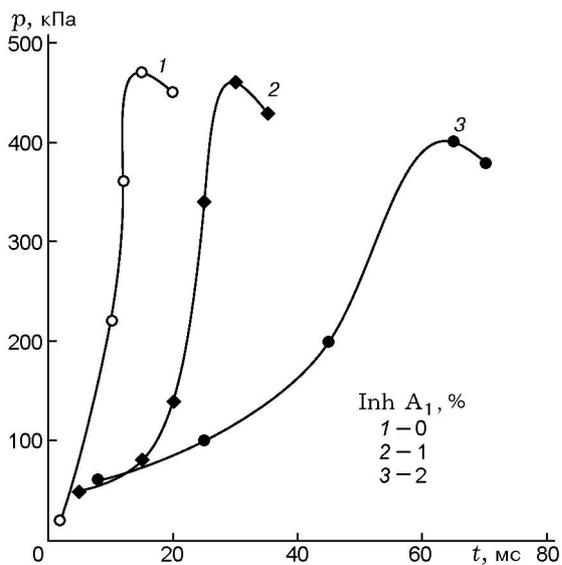


Рис. 5. Изменение давления во времени при сгорании смесей H₂—воздух—Inh A₁ в закрытом сосуде при концентрации водорода 40 % и содержаниях Inh A₁

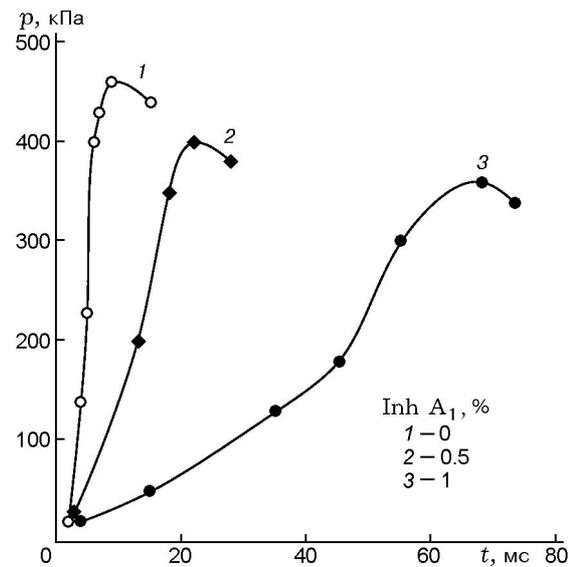


Рис. 6. Изменение давления во времени при сгорании смесей H₂—воздух—Inh A₁ в закрытом сосуде при концентрации водорода 50 % и различных содержаниях Inh A₁

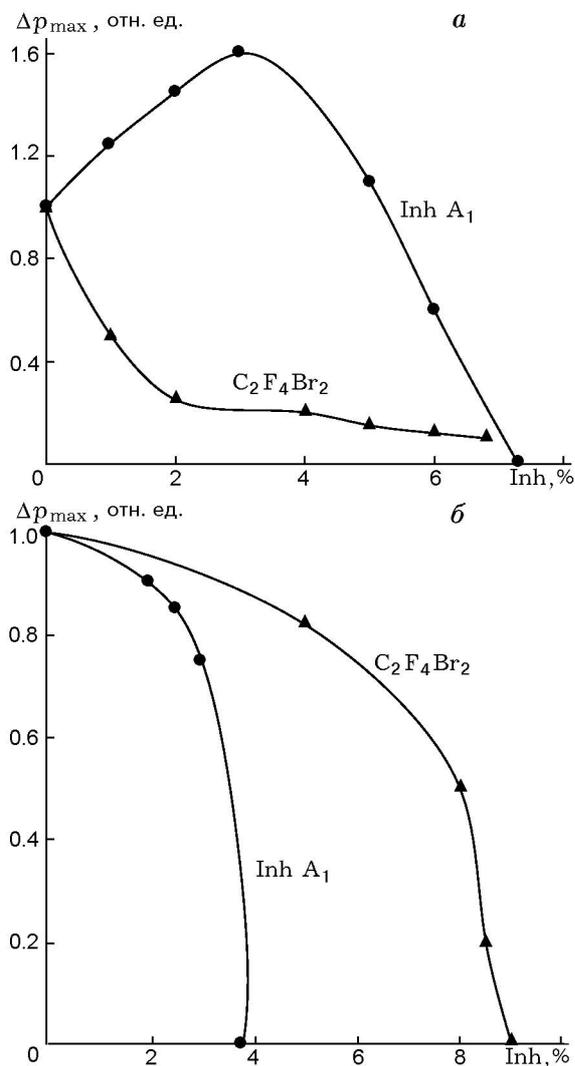


Рис. 7. Зависимость максимального давления взрыва от концентрации Inh A_1 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ при объемном содержании водорода в воздухе 10 (а) и 30 % (б)

ционный предел распространения пламени водорода в воздухе даже по сравнению с $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, который является одним из наиболее эффективных ингибиторов горения. Флегматизирующие объемные концентрации всех исследованных ингибиторов не превышают 30 % для H_2 и 20 % для CH_4 .

Как отмечено выше, ингибиторы ИСМАН наиболее эффективно влияют на верхний концентрационный предел распространения пламени водорода в воздухе. Представляет интерес более детально исследовать их влияние на динамику сгорания водородовоздушных смесей в замкнутом сосуде. Динамика изменения давле-

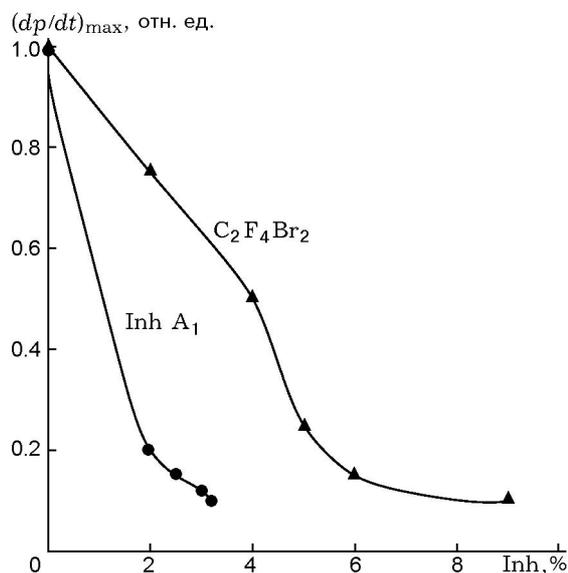


Рис. 8. Зависимость максимальной скорости нарастания давления взрыва от концентрации Inh A_1 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ при объемном содержании водорода в воздухе 30 %

ния в сосуде при сгорании смесей водород — воздух — Inh A_1 при различных концентрациях H_2 и Inh A_1 показана на рис. 4–6. Обращает на себя внимание тот факт, что небольшие добавки ингибитора ИСМАН ($\approx 1\%$) приводят к существенному снижению скорости нарастания давления взрыва, что особенно заметно для смеси с концентрацией водорода 50 % (см. рис. 6).

На рис. 7, 8 представлены зависимости максимального давления взрыва Δp_{\max} и максимальной скорости нарастания давления взрыва $(dp/dt)_{\max}$ от концентрации Inh A_1 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ при различных содержаниях водорода. Видно, что в случае бедных смесей ($[\text{H}_2] = 10\%$) наличие Inh A_1 приводит к росту максимального давления взрыва вследствие горючести этого ингибитора (рис. 7, а), в то время как для оклостехиометрических и богатых смесей Inh A_1 снижает Δp_{\max} и $(dp/dt)_{\max}$ гораздо более эффективно, чем один из наиболее сильных ингибиторов горения $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (рис. 7, б; 8).

На рис. 9 приведены экспериментальные данные по концентрационным пределам распространения пламени водорода в воздухе при различных температурах стенок реакционного сосуда (T_w) и воды ($T_{\text{H}_2\text{O}}$). Видно, что условия флегматизации существенно зависят от обеих температур, при этом флегматизирующие

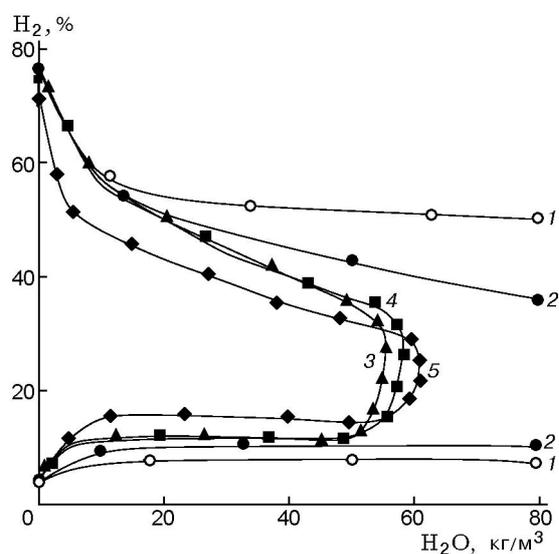


Рис. 9. Влияние аэрозоля перегретой воды на концентрационную область распространения пламени водорода в воздухе при различных температурах стенок реакционного сосуда (T_w) и воды (T_{H_2O}):

1 — $T_w = 75^\circ C$, $T_{H_2O} = 150^\circ C$; 2 — $T_w = 75^\circ C$, $T_{H_2O} = 170^\circ C$; 3 — $T_w = 75^\circ C$, $T_{H_2O} = 180^\circ C$; 4 — $T_w = 100^\circ C$, $T_{H_2O} = 100^\circ C$; 5 — $T_w = 100^\circ C$, $T_{H_2O} = 180^\circ C$

концентрации весьма велики (≈ 60 кг/м³). Это свидетельствует о низкой флегматизирующей эффективности аэрозоля перегретой воды, что обусловлено преимущественным влиянием водяного пара (а не капель) на горение водородовоздушных смесей. Этот вывод согласуется с полученными ранее данными для метановоздушных смесей [9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В соответствии с представлениями, развитыми в [11–13], концентрационные пределы распространения пламени в газовой смеси определяются как химической кинетикой горения, так и взаимодействием пламени с окружающей средой, при этом наиболее важными являются конвективный и радиационный теплообмен. Состав исходной смеси должен быть таким, чтобы пламя могло генерировать активные центры со скоростью, достаточной для превращения всего горючего в продукты горения.

В работе [14] отмечено, что если при некотором критическом содержании горючего происходит резкое снижение скорости тепловыделения (на 1–2 порядка), то указанная концентрация горючего будет, скорее всего, отвечать концентрационному пределу. Эта точка зрения нашла свое подтверждение в работе [15].

Основываясь на результатах работ [11, 16–20], рассмотрим теперь вопрос о том, чем может быть обусловлено резкое изменение скорости химической реакции с температурой во фронте пламени. Как известно [1], распространение пламени по газовой смеси есть, по сути, ее послойное воспламенение. Для реализации теплового воспламенения необходимо, чтобы система не только нагревалась за счет химической энергии исходных реагентов, но и чтобы нагревание было ускоряющимся [21, 22]. Для этого требуется одновременное выполнение двух условий:

1) превышение скорости тепловыделения (q_+) над скоростью теплоотвода из системы (q_-):

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

2) более сильное ускорение тепловыделения по сравнению с ускорением теплоотвода при повышении температуры T :

$$\frac{dq_+}{dT} \geq \frac{dq_-}{dT}. \quad (2)$$

Горение большинства органических соединений является разветвленно-цепным процессом, в котором прогрессирующее ускорение размножения активных центров реализуется при выполнении условия

$$f - g > 0, \quad (3)$$

где f и g — скорости разветвления и обрыва цепей. При этом если выполняются только соотношения (1) и (3), то единственным лавинным процессом, определяющим развивающееся горение, является цепная лавина. Саморазогрев в силу невыполнения условия (2) в этом случае не имеет лавинного характера. В другом же кинетическом режиме цепного горения, в котором наряду с (1) и (3) выполняется соотношение (2), саморазогрев системы приобретает прогрессирующий характер. При этом реакция самоускоряется под воздействием двух лавинных процессов, т. е. на фоне цепного горения

происходит тепловой взрыв. Зависимость скорости реакции W от температуры T описывается зависимостью (см., например, [11])

$$\frac{W}{B} = k_p n_0 \exp \left\{ \int_{t_0}^t \left[f_0 \exp \left(- \frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt \right\}, \quad (4)$$

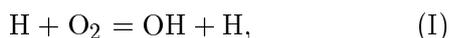
где B — концентрация исходного вещества; k_p — константа скорости реакции разветвления; n_0 — концентрация активных центров в момент времени t_0 ; f_0 — предэкспоненциальный множитель удельной скорости разветвления; E_p — энергия активации реакции разветвления; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; g — константа скорости реакции обрыва цепей; t — время, для которого рассчитывают W .

Указанные выше соотношения должны выполняться в той части фронта пламени, где химическая реакция начинает реализовываться в самоускоряющемся режиме (для метана при $T \approx 1400$ К [12, 23]).

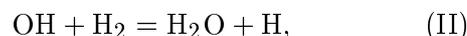
Таким образом, качественно становится понятным существование двух кинетических режимов цепного горения, которое подтверждено экспериментальными данными работ [16–20]. Наличие двух кинетических режимов горения наблюдается также и в нашей работе (см. рис. 7, а, кривая для $C_2F_4Br_2$, и рис. 8). На рис. 7, 8 видно довольно резкое падение величин Δp_{\max} и $(dp/dt)_{\max}$ при малых концентрациях ингибитора с дальнейшим существенным уменьшением скорости падения динамических характеристик взрыва при увеличении содержания ингибирующего агента.

Представляет интерес более подробно рассмотреть вопрос о высокой флегматизирующей эффективности ингибиторов ИСМАН по отношению к горению богатых и околостехиометрических водородсодержащих смесей. Как отмечено в [20], это обусловлено наличием в молекуле ингибитора связи $C=C$. Рассмотрим этот вопрос более детально на примере ингибирующего агента пропилена C_3H_6 (перенос результатов на другие соединения с двойными связями углерод — углерод, по-видимому, не представляет труда).

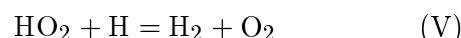
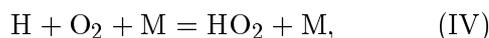
Как известно, основным процессом разветвления реакционных цепей при горении водорода является реакция



за которой следуют реакции регенерации и размножения активных частиц:



В отсутствие ингибитора в области давлений вблизи атмосферного реакции



являются основным каналом обрыва цепей (здесь M — третья частица, отбирающая избыток энергии у радикала HO_2).

При наличии в смеси молекул пропилена в силу имеющейся в них π -связи возможно присоединение к ней атомарного водорода практически с нулевой энергией активации:



Реакция (VI), приводящая к замене атомов H радикалом C_3H_7 , в значительной степени является реакцией обрыва цепей, поскольку эти радикалы по сравнению со свободными атомами H , O и радикалами OH в гораздо меньшей степени способны регенерировать активные промежуточные частицы в процессе горения H_2 . При этом, как показано в [20], при наличии в смеси H_2 — O_2 десятых долей процента пропилена реакция (VI) в качестве процесса обрыва цепей эффективно конкурирует с реакцией разветвления (I).

Далее образующийся в процессе (VI) радикал C_3H_7 вызывает реакцию



Радикал $C_3H_7O_2$ в основном изомеризуется с дальнейшим распадом:



регенерируя пропилен.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе экспериментально исследовано влияние разбавителей различной химической природы на концентрационные пределы распространения пламени и динамические характеристики горения смесей водород — воздух и метан — воздух в замкнутом сосуде. Изучено влияние таких агентов,

как 1,2-дибромтетрафторэтан, трифторметан, пентафторэтан, NAFS-III (смесь фторированных углеводородов), ингибиторы ИСМАН (смеси углеводородов на основе пропилена). Обнаружены два различных режима горения смесей водород — воздух — ингибитор, которые отличаются зависимостями скорости тепловыделения и ее производной по температуре от температуры среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Coward H. F., Jones G. W. Limits of flammability of gases and vapors // Bull. 503. Bureau of Mines. Washington, 1952.
3. Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors // Bull. 627. Bureau of Mines. Washington, 1965.
4. Шебеко Ю. Н. Флегматизация и ингибирование процессов горения // Юбилейный сборник трудов ВНИИПО. М.: ВНИИПО, 1997. С. 69–91.
5. Heinonen E. W., Skaggs S. R. Fire suppression and inertion testing of halon 1301 replacement agents // Halon Alternatives Technical Working Conference 1997: Proc. HOTWC (Halon Options Technical Working Conference). Albuquerque: Univ. of New Mexico, 1992. P. 213–224.
6. Zalosh R. G., Edwards R. J. Propane inerting concentrations of two halon replacement gases blended with nitrogen // Ibid. 1994. P. 241–250.
7. Ogawa Y., Saito N., Saso Y. Effect of interaction between halogenated fire suppressants and inert gas on extinction limit of premixed flame // Ibid. 1997. P. 106–119.
8. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Цариченко С. Г. и др. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения водородсодержащих смесей // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 32–36.
9. Shebeko Yu. N., Korolchenko A. Ya., Trunev A. V., Navzenya V. Yu. The influence of a superheated water aerosol on flammability limits and laminar burning velocities of a premixed methane-air flame // Proc. of the First Intern. Seminar on Fire and Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations. Moscow, 1995. P. 362–365.
10. Корольченко А. Я., Шебеко Ю. Н., Трунев А. В. и др. Влияние аэрозоля, образующегося при быстром испарении перегретой воды, на горение метановоздушных смесей в замкнутом сосуде // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 17–22.
11. Азатян В. В., Болодьян И. А., Навценя В. Ю., Шебеко Ю. Н. Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Журн. физ. химии, 2002. Т. 76, № 5. С. 775–784.
12. Dixon-Lewis G. Flammability and chemical inhibition // Proc. of the First Intern. Seminar on Fire and Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations. Moscow, 1995. P. 362–365.
13. Shebeko Yu. N., Fan W., Bolodian I. A., Navzenya V. Yu. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible-oxidizer-diluent // Fire Safety J. 2002. V. 37, N 8. P. 549–568.
14. Williams F. A. Combustion Theory. London: Addison Wesley Publishing Company, 1969.
15. Chen Z. H., Sohrab S. H. Flammability limits and limit temperature of counterflow lean methane-air flames // Combust. Flame. 1995. V. 102, N 1/2. P. 193–199.
16. Азатян В. В., Болодьян И. А., Шебеко Ю. Н., Копылов С. Н. Особенности критических условий цепно-теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 12–23.
17. Азатян В. В., Болодьян И. А., Копылов С. Н. и др. Кинетические режимы развившегося цепного горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3. С. 127–137.
18. Азатян В. В., Набоко И. М., Петухов В. А. и др. Химическое подавление взрыва смесей водорода с воздухом в условиях кумуляции при интенсивном иницировании горения // Докл. АН. 2004. Т. 394, № 1. С. 61–64.
19. Азатян В. В., Вагнер Г. Г., Ведешкин Г. К. Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 6. С. 1036–1044.
20. Азатян В. В., Борисов А. А., Мержанов А. Г. и др. Ингибирование различных режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 1. С. 3–14.
21. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
22. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
23. Dixon-Lewis G. Laminar premixed flame extinction limits. 1. Combined effects of stretch and upstream heat loss in the twin-flame unburnt-to-unburnt opposed flow configuration // Proc. Roy. Soc. London. 1996. V. A452, N 9. P. 1857–1884.

Поступила в редакцию 14/III 2006 г.