

## ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА ЗАЖИГАНИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ ЗНАЧЕНИЕ МИНИМАЛЬНОЙ ФЛЕГМАТИЗИРУЮЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИФТОРИОДМЕТАНА ДЛЯ МЕТАНО- И ГЕПТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк, Е. Г. Белевцев\*

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 С.-Петербург, office@cisps.spb.ru

\*ООО фирма «Озон», 197198 С.-Петербург, ozonkln@spb.cityline.ru

Экспериментально обнаружено, что флегматизирующая концентрация трифториодметана зависит от типа применяемого источника зажигания. Показано, что минимальная флегматизирующая концентрация трифториодметана для метановоздушных смесей не менее 45 %, а для гептановоздушных — не менее 50 %.

Ключевые слова: галоидпроизводные углеводородов, трифториодметан, флегматизация, метан, гептан.

В литературе имеется много данных о минимальной флегматизирующей концентрации (МФК) различных веществ, рассматриваемых в качестве пожаротушающих средств. При этом наблюдается большой разброс значений МФК для веществ на основе галоидных производных углеводородов. Эти данные получены на установках, различающихся объемом испытательных сосудов, типом воспламенителей и составом горючих смесей. В работах [1, 2], например, отмечалось, что значение МФК заметно растет с увеличением объема сосуда и мощности воспламенителя.

В настоящей работе для сопоставления флегматизирующей способности исследуемых пожаротушающих веществ для паровоздушных смесей нормального гептана значения МФК определялись на одной и той же установке по единой методике.

Испытания проводились при атмосферном давлении и комнатной температуре в стеклянном вертикально расположенном цилиндре диаметром 80 мм и высотой 240 мм. Нижний торец сосуда закрывался пришлифованной пластиной из органического стекла, которая откакивала при взрыве, предохраняя сосуд от разрушения. Смеси готовились непосредственно в испытательном сосуде напуском компонентов в предварительно вакуумированный сосуд. Состав смеси задавался по парциальным давлениям компонентов, последним напускался воздух (до атмосферного давления). Пос-

ле этого смесь выдерживалась не менее 5 мин для завершения перемешивания газов. Достаточность времени перемешивания проверялась анализом на газовом хроматографе на модельных веществах. Воспламенение инициировалось искровым разрядом от автомобильной системы зажигания (время включения воспламенителя до 10 с, искровой промежуток 6 ÷ 7 мм). Воспламенитель располагался по оси сосуда на расстоянии 1/3 высоты от нижнего торца. Факт воспламенения устанавливался визуально. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Данные табл. 1, за исключением  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ , согласуются с известными из литера-

Таблица 1

Флегматизатор	МФК, %
$\text{CF}_2\text{ClBr}$	7,9 ÷ 8,1
$\text{CF}_3\text{Br}$	8,3 ÷ 8,7
$\text{CF}_3\text{CFBrH}$	8,0 ÷ 9,0
$\text{CF}_3\text{I}$	8,8 ÷ 9,0
$\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$	7,7 ÷ 8,0
$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{H}$	8,8 ÷ 9,0
$\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$	15,5 ÷ 16,0
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$	9,8 ÷ 10,0
$\text{CO}_2$	35,5 ÷ 36,0

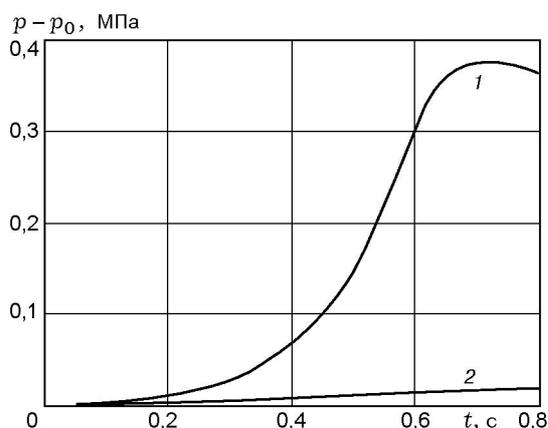


Рис. 1. Оциллограмма изменения давления в автоклаве после срабатывания воспламенителя:

состав смеси: 1 — 6 % метана, 45 % трифториодметана, 49 % воздуха, дефлаграция; 2 — 6 % метана, 50 % трифториодметана, 44 % воздуха, отсутствие дефлаграции

туры. Что касается  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ , то эти вещества обычно рассматриваются как наиболее эффективные пожаротушающие вещества и даваемые для них объемные значения МФК значительно меньше полученных в наших экспериментах (например,  $6 \div 7\%$  в [3]).

В связи с этим, а также с учетом возможной зависимости получаемого значения МФК от объема используемого испытательного сосуда и мощности воспламенителя были проведены дополнительные испытания  $\text{CF}_3\text{I}$  в качестве флегматизатора гептановоздушных и метановоздушных смесей.

В дополнительной серии экспериментов смеси испытывались в вертикально расположенном цилиндрическом автоклаве из нержавеющей стали объемом 4,8 л (диаметр 148 мм). Давление измерялось малоинерционным датчиком давления ДД-10, устанавливаемым в верхнем торце автоклава. Сигнал датчика через электронный преобразователь ИВП-2 поступал на вход цифрового осциллографа.

В нижней части автоклава находилась электронагреваемая спираль для интенсификации конвекции при перемешивании испытываемых газов. Диаметр спирали  $9 \div 10$  мм, диаметр нихромовой проволоки 1,1 мм, число витков 18. Смеси готовились непосредственно в автоклаве. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов, последним напускался воздух до атмосферного давления. Время перемешивания составляло 6 мин при токе через

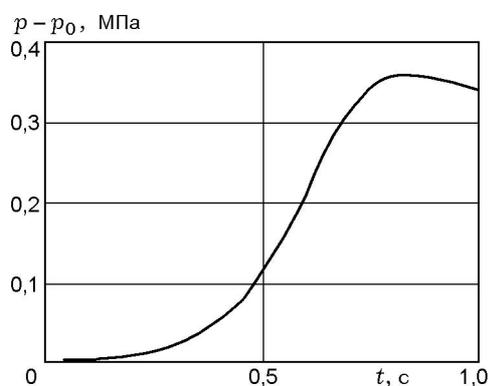


Рис. 2. Оциллограмма изменения давления в автоклаве после срабатывания воспламенителя:

состав смеси: 2,6 % гептана, 50 % трифториодметана, 47,4 % воздуха

спираль  $1,9 \div 2,0$  А. Достаточность времени перемешивания проверялась анализом на газовом хроматографе на модельных веществах.

Воспламенитель устанавливался на расстоянии  $20 \div 30$  мм от нижнего торца автоклава вблизи его оси симметрии. В качестве воспламенителя использовалась нихромовая проволока диаметром 0,2 мм и длиной  $12 \div 13$  мм, переплавляемая подачей электрического напряжения 180 В. Энергия, передаваемая воспламенителем газу за  $3 \div 4$  мс, оцененная по подъему давления в сосуде, заполненном азотом, составляла  $\approx 10$  Дж. Факт воспламенения устанавливался по виду кривой записи давления в автоклаве (рис. 1).

$\text{CF}_3\text{I}$  содержал не менее 97 % основного вещества, основная примесь —  $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ .

Результат оказался неожиданным (табл. 2). Начав испытания с состава 6 %  $\text{CH}_4$ , 5 %  $\text{CF}_3\text{I}$ , остальное воздух, для получения флегматизации горючей смеси мы вынуждены были при постоянной объемной концентрации метана довести содержание  $\text{CF}_3\text{I}$  до 50 % (см. рис. 1). Это превышает значения МФК даже для углекислого газа и азота. Для смесей гептана с воздухом для флегматизации оказалось недостаточно и 50 %  $\text{CF}_3\text{I}$  (рис. 2).

По этой же методике были проведены контрольные испытания  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$  в качестве флегматизаторов метано- и гептановоздушных смесей. Полученные результаты незначительно отличаются от приведенных в табл. 1 ( $11 \div 12$  и  $9 \div 11\%$  соответственно).

К сожалению, мы не располагали доста-

Таблица 2

Номер эксперимента	Объемная концентрация реагентов, %			Результаты испытаний		
	СН <sub>4</sub>	С <sub>7</sub> Н <sub>16</sub>	CF <sub>3</sub> I	$p_{\max} - p_0$ , МПа	$\left. \frac{dp}{d\tau} \right _{\max}$ , $\frac{\text{МПа}}{\text{с}}$	Дефлаграция
1	6	0	5	> 0,32	—	+
2	6	0	8	> 0,32	—	+
3	6	0	9,5	> 0,32	—	+
4	6	0	14,5	> 0,32	—	+
5	6	0	20	0,52	2,6	+
6	6	0	30	0,43	2,0	+
7	6	0	40	0,40	2,0	+
8	6	0	50	0,018	—	—
9	6	0	45	0,38	1,8	+
10	6	0	30,7	0,46	2,4	+
11	6	0	0	0,45	2,3	+
12	10,9	0	0	0,62	12,4	+
13	0	2,6	8	0,53	—	+
14	0	2,6	12	0,46	3,7	+
15	0	2,6	16	0,39	1,9	+
16	0	2,6	20	0,55	3,0	+
17*	0	2,6	10	0,38	—	+
18*	0	2,6	10	0,50	—	+
19*	0	2,6	10	0,41	—	+
20*	0	2,6	10	0,41	—	+
21	0	2,6	40	0,44	2,7	+
22	0	2,6	50	0,36	1,4	+
23	0	2,6	0	0,83	24,5	+

Примечание. 1. В испытаниях 17–20 напряжение, подаваемое на воспламенитель, составляло 115, 60, 30 и 20 В соответственно. 2. Прочерк в графе  $\left. \frac{dp}{d\tau} \right|_{\max}$  означает, что кривая записи давления не позволила оценить скорость роста давления при взрыве. 3. В последней графе «+» — наличие дефлаграции, «—» — отсутствие.

точным количеством CF<sub>3</sub>I для построения всей области распространения пламени. Концентрации метана и гептана 6 и 2,6 % соответственно были выбраны для испытаний из опыта предыдущих работ со стеклянным сосудом, где именно при этих концентрациях горючих требовалось максимальное количество флегматизатора для подавления процесса горения.

В связи с неожиданностью результатов по

оценке МФК CF<sub>3</sub>I возникло сомнение в корректности методики испытаний с точки зрения сохранности CF<sub>3</sub>I в процессе перемешивания смеси и при срабатывании воспламенителя. Действительно, CF<sub>3</sub>I значительно менее термостабилен, чем CF<sub>3</sub>Br (температура начала разложения CF<sub>3</sub>I и CF<sub>3</sub>Br в сопоставимых условиях 334 и 580 °С соответственно [4]). Кроме того, хорошо известна способность фторио-

дидов легко отщеплять йод под воздействием светового излучения (например, при вспышке воспламенителя).

Температура спирали, интенсифицирующей конвекцию, при приготовлении смесей не превышала 80 °С. Кроме того, в нескольких опытах (в том числе эксперимент 10 из табл. 2) был проведен анализ смеси после перемешивания. Результаты анализов совпали с расчетом по парциальным давлениям заправки и показали практическое отсутствие элементарного йода в смеси.

Энергия отрыва атома йода от молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  составляет  $\approx 224$  кДж/моль [5]. Вся энергия, подводимая к воспламенителю, не превышает 200 Дж, т. е. количество диссоциировавшего в результате срабатывания воспламенителя  $\text{CF}_3\text{I}$  не может превышать 0,001 моля. Количество же всего  $\text{CF}_3\text{I}$  в реакционном сосуде при его объемной концентрации 50 % составляет  $\approx 0,1$  моля. Таким образом, доля диссоциировавшего в результате вспышки воспламенителя  $\text{CF}_3\text{I}$  не может быть велика. Кроме того, в опытах 17–20 (см. табл. 2) напряжение, подаваемое на воспламенитель, составляло 115, 60, 30 и 20 В соответственно. При напряжении 30 и 20 В пробы после переплавления проволоочки и яркой вспышки нет, наблюдалось лишь небольшое излучение раскаленной проволоки. Дефлаграция тем не менее имела место.

Дополнительно в стеклянном сосуде (см. выше) были проведены контрольные испытания  $\text{CF}_3\text{I}$ . В качестве воспламенителя использовалась нихромовая проволока диаметром 0,2 мм, длиной 12 ÷ 13 мм, переплавляемая подачей электрического напряжения 80 В. Испытания показали, что и в этом случае МФК  $\text{CF}_3\text{I}$  значительно выше 20 % (точное значение не определялось).

Таким образом, определяющим фактором наблюдавшегося эффекта увеличения МФК  $\text{CF}_3\text{I}$  является источник зажигания, а не объем сосуда. По-видимому, искровые источники зажигания не обеспечивают необходимого уровня энергии зажигания смесей, содержащих галоидпроизводные углеводородов (см., например, [6]).

Тот факт, что полученное значение МФК  $\text{CF}_3\text{I}$  превышает значения МФК для углекислого газа и азота, притом что молярная теплоемкость  $\text{CF}_3\text{I}$  значительно выше теплоемкости этих газов, ясно указывает на участие  $\text{CF}_3\text{I}$  в процессе горения, приводящее к росту тепло-

выделения. Термодинамический расчет показал, что, например, для смеси 2,6 % гептана, 50 %  $\text{CF}_3\text{I}$ , остальное воздух участие в горении  $\text{CF}_3\text{I}$  с образованием  $\text{HF}$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}$  и  $\text{I}$  увеличивает теплоту сгорания в  $2,3 \div 3$  раза по сравнению с окислением гептана кислородом при условии, что  $\text{CF}_3\text{I}$  остается инертным компонентом. По нашему мнению, эта оценка вполне объясняет отсутствие флегматизирующего действия при введении  $\text{CF}_3\text{I}$  в горючую смесь.

Следует отметить, что аналогичный результат получается и при расчетном анализе возможного участия в горении и других галоуглеводородов, в частности  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$  и  $\text{CF}_3\text{Br}$ . Экспериментальное подтверждение этому можно найти в [2], где при использовании пиротехнических воспламенителей (более мощных, чем применявшийся в данной работе) и для  $\text{CF}_3\text{Br}$  наблюдалось значительное увеличение МФК в метановоздушных смесях: до 18 вместо  $6 \div 7$  %, полученных по стандартной методике [3] с искровым воспламенителем.

Сформулируем основные выводы настоящей работы.

- Обнаружено сильное влияние источника воспламенения на значение МФК  $\text{CF}_3\text{I}$ .
- Низкое значение МФК  $\text{CF}_3\text{I}$ , приводимое в других работах, возможно, обусловлено тем, что минимальная энергия зажигания этих смесей превышает энергию используемых в этих работах воспламенителей.
- Показано, что по флегматизирующей способности  $\text{CF}_3\text{I}$ , по-видимому, не может рассматриваться в качестве перспективного пожаротушащего вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Saito N., Liao Ch., Ogawa Yo., et al. Flammability limits and peak concentrations: The use of new technique and results // Fire-and-Explosion Hazard of Substances and Venting of Deflagrations. Moscow, Russia, 1997. P. 197–206.
2. Zlochover I. A. and Hertzberg M. The inerting of methane-air mixtures by halon 1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ) and halon substitutes // Proc. of the Halon Alternative Working Conf. Albuquerque, New Mexico, 1991. P. 122–130.
3. NFPA 2001, Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems. 1994. P. 35–36.
4. Промышленные фторорганические продукты: Справочник / Б. Н. Максимов, В. Г. Барбанов и др. СПб: Химия, 1996.

- 
5. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
6. **Лисочкин Я. А., Позняк В. И.** Взрывоопасность смесей трудногорючих хладонов при повышенных давлениях // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 1. С. 32–34.

*Поступила в редакцию 26/VII 2002 г.,  
в окончательном варианте — 7/II 2003 г.*

---