

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ИСТОЧНИКА ЗАЖИГАНИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ ЗНАЧЕНИЕ МИНИМАЛЬНОЙ ФЛЕГМАТИЗИРУЮЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЛОИДОУГЛЕВОДОРОДОВ

Я. А. Лисочкин

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, office@cisp.spb.ru

По результатам испытания в сферическом автоклаве определено экспериментальное значение флегматизирующей концентрации галоидоуглеводородов $C_2F_4Br_2$, CF_3Br , C_2F_5H для стехиометрической смеси метан — воздух в зависимости от энергии источника зажигания. В качестве источников зажигания применялись пережигаемая электрическим током проволока и пиростав. Энергия источников зажигания варьировалась в диапазоне $2 \div 420$ Дж. Показано, что для получения истинного значения флегматизирующей концентрации галоидоуглеводородов, не зависящей от применяемого источника зажигания, его энергия должна превышать 100 Дж для $C_2F_4Br_2$, C_2F_5H и 400 Дж для CF_3Br . Применение источников зажигания с меньшей энергией дает заниженные результаты и связано не с достижением флегматизации горючей смеси, а с ростом минимальной энергии зажигания при добавлении галоидоуглеводородов.

Ключевые слова: метан, воздух, галоидоуглеводороды, флегматизирующая концентрация, энергия зажигания.

В настоящее время экспериментально определяют и используют в практике взрывозащиты следующие критические параметры распространения пламени:

- концентрационные пределы распространения пламени,
- флегматизирующая концентрация флегматизатора,
- критический диаметр распространения пламени,
- минимальная энергия зажигания.

Приближение к концентрационным пределам со стороны области воспламенения сопровождается снижением нормальной скорости пламени (u) и вследствие этого увеличением минимальной энергии зажигания и критического диаметра. Наиболее сильно при этом растет энергия зажигания (согласно [1] $E \sim 1/u^3$). При экспериментальном определении границы области распространения пламени, когда заранее неизвестно значение минимальной энергии зажигания, вместо концентрационного предела может быть найден предел по зажиганию. Этим, по-видимому, и объясняется влияние воспламенителя на экспериментальное значение флегматизирующей концентрации CF_3Br [2, 3] и CF_3I [4].

Цель работы — экспериментальное исследование влияния энергии источника зажи-

гания на значение флегматизирующей концентрации галоидоуглеводородов (галониров) для стехиометрической смеси метан — воздух.

Испытания проводились в автоклаве сферической формы из нержавеющей стали объемом 9,8 л. Смеси готовились непосредственно в автоклаве. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов. В процессе заправки парциальное давление метана и галона контролировалось датчиком «Сапфир» с погрешностью не более 0,5 мм рт. ст. Испытания проводились при суммарном давлении компонентов, равном атмосферному при комнатной температуре. Для уменьшения времени смешения за счет интенсификации конвекции использовалась электронагреваемая спираль. Температура спирали при перемешивании на $70 \div 100$ °С превосходила температуру автоклава. Применение нагревательных элементов (мощность менее 10 Вт) в массивной металлической камере приводит к повышению температуры газа на $3 \div 5$ °С. После выключения нагревательного элемента температура газа через $2 \div 3$ мин принимает температуру стенок. Время полного перемешивания (10 мин) было установлено с помощью газохроматографического анализа.

Давление в экспериментах регистрировалось при помощи малоинерционного датчика

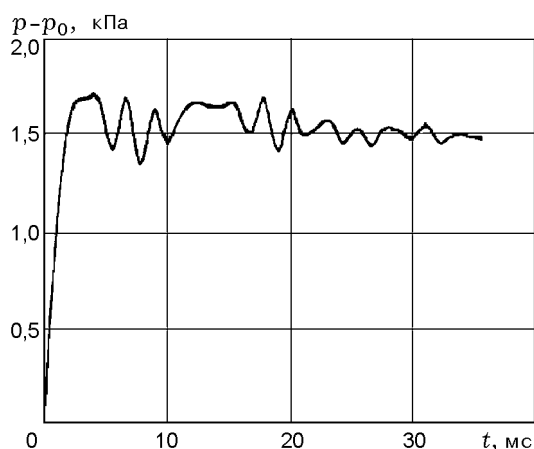


Рис. 1. Изменение давления в автоклаве после пережигания медной проволоки в воздухе: емкость конденсатора 4080 мкФ, начальное напряжение на конденсаторе 270 В, конечное напряжение 75 В

давления ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны датчика 10 кГц), электронного преобразователя ИВП-2 и электронно-лучевого осциллографа С8-17. Одновременно изменение давления в автоклаве записывалось на компьютере с последующей обработкой полученных результатов. На электронном осциллографе также регистрировались показания термопары, расположенной в верхней части автоклава (хромель-алюмель, открытый спай, диаметр 0,2 мм, на расстоянии 20 мм от стенки).

Источник зажигания устанавливался на расстоянии 30 мм от нижнего торца автоклава вблизи его оси симметрии.

Применялось два типа источников зажигания: пережигаемая электрическим током проволока и пиротехническая композиция. Таблетки пиротехнической композиции имели одинаковый массовый состав (BaO_2 — 88,5 %, Al — 8,85 %, связующее (ацетилцеллюлоза) — 2,65 %) и различную массу. Горение состава инициировалось нагретой электрическим током нихромовой проволокой. Время сгорания таблетки $\approx 0,1 \div 0,2$ с.

Другой источник зажигания — медная проволока (диаметр 0,1 мм, длина 6 мм), переплавляемая подачей постоянного напряжения (270 В) от конденсаторов различной емкости.

Энергия источника зажигания оценивалась по подъему давления в автоклаве при инициировании источника в воздухе в отсутствие других компонентов (рис. 1 и 2) по формуле

$$E = \frac{\Delta p V}{k - 1},$$

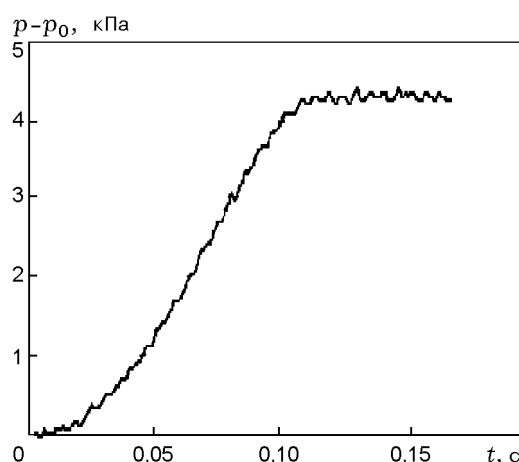


Рис. 2. Изменение давления в автоклаве в процессе сгорания пиротехнического состава в воздухе (масса 0,123 г)

где Δp — максимальный прирост давления в автоклаве после инициирования источника зажигания в воздушной среде, V — объем автоклава, $k = c_p/c_v$ — отношение теплоемкостей воздуха при постоянном давлении и объеме.

Среднеарифметическое значение энергии источника зажигания в серии из пяти испытаний в опытах с пережигаемой проволокой составляло 2, 12, 37 Дж, а для пиротехнической композиции — 72, 120, 240, 420 Дж. Максимальное отклонение от среднего значения энергии источника зажигания одного типа в серии контрольных измерений не превышало 30 %.

Экспериментальное значение флегматизирующей концентрации галонов определялось в серии опытов с различным их содержанием в стехиометрической смеси метан — воздух при использовании источника зажигания одного типа. В качестве флегматизатора применялись CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$. Изменение концентрации галона между опытами в каждой серии составляло 1 %.

Считалось, что подавление зажигания смеси происходит в опытах, в которых максимальный подъем давления не превышает 0,1 МПа. Этот критерий значительно превышает подъем давления, принятый за начало дефлаграции в национальных стандартах США и России (1 psa по рекомендациям ASTM E 918 и 20 кПа в проекте ВНИИПО). Это сделано потому, что смеси, разбавленные галонами, горят медленно, и на процесс дефлаграции существенное влияние оказывает конвекция. Вре-

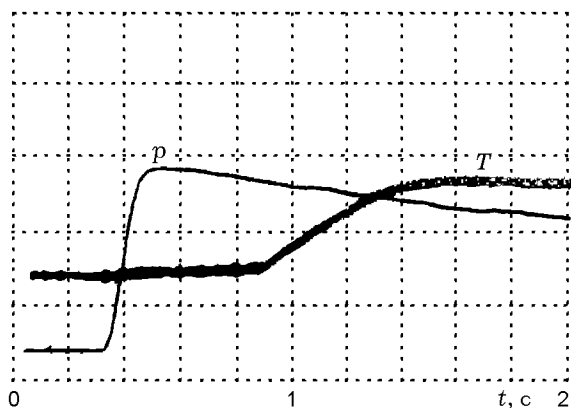


Рис. 3. Показания терморпары в верхней части автоклава и датчика давления после инициирования пиротехнического воспламенителя (масса 0,4 г) в воздухе (фотография с экрана электронного осциллографа)

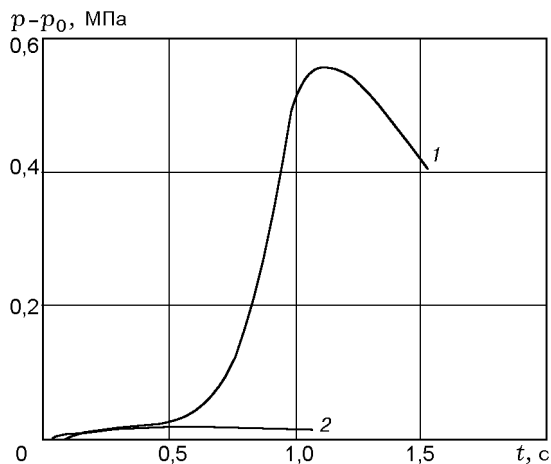


Рис. 4. Осциллограммы изменения давления в автоклаве в стехиометрической смеси метан — воздух с добавкой галона CF_3Br :

1 — 4 % об. CF_3Br , 2 — 5 % CF_3Br , $E = 12$ Дж

мя вспышки очага, созданного источником зажигания, составляет в данном автоклаве 0,4 с (рис. 3). Прирост давления за это время недостаточен, чтобы сделать вывод о начале дефлаграции. В результате взрывоопасной считалась смесь, в которой процесс подъема давления продолжался более 0,4 с, т. е. наблюдались рост давления после контакта очага с холодной стенкой камеры и частичное распространение пламени вниз. В таких опытах регистрируются ускорение роста давления в процессе вспышки очага и существенное увеличение максимального прироста давления (рис. 4, 5).

На рис. 6 приведены зависимости флегма-

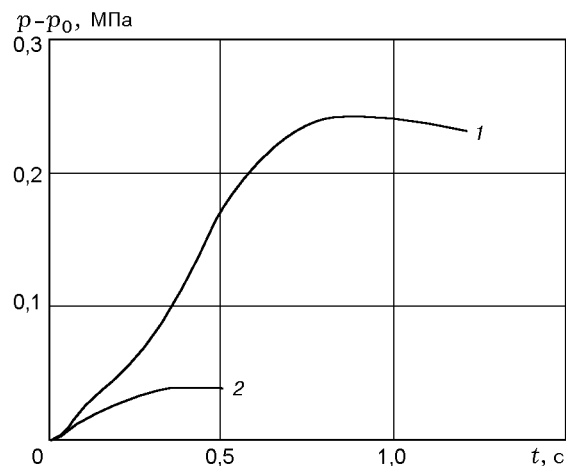


Рис. 5. Осциллограммы изменения давления в автоклаве в стехиометрической смеси метан — воздух с добавкой галона CF_3Br :

1 — 14 % об. CF_3Br , 2 — 15 % CF_3Br , $E = 120$ Дж

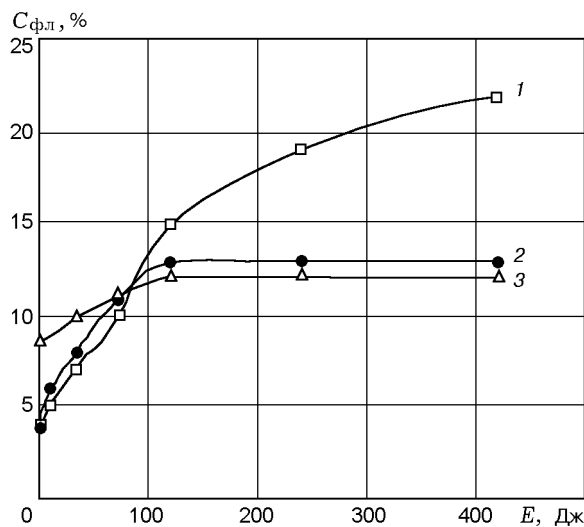


Рис. 6. Зависимость флегматизирующей объемной концентрации галона в стехиометрической смеси метан — воздух от энергии источника зажигания:

1 — CF_3Br , 2 — $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, 3 — $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$

тизирующей концентрации галонов от энергии зажигания. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что для стехиометрической смеси метан — воздух флегматизирующая объемная концентрация $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ равна 12 %, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ — 13 %, CF_3Br — более 22 %.

В таблице представлены результаты проведенных экспериментов и имеющиеся литературные данные. Сравнение с литературными данными затруднено, так как в большинстве

Экспериментальные значения флегматизирующей концентрации галонов в стехиометрической смеси метан — воздух

E , Дж	Объемная концентрация, %			Источник
	$C_2F_4Br_2$	CF_3Br	C_2F_5H	
2	4	4	9	Рис. 6
10	6	5	—	Рис. 6
37	8	7	10	Рис. 6
72	11	10	11	Рис. 6
120	13	15	12	Рис. 6
240	13	19	12	Рис. 6
420	13	22	12	Рис. 6
1	—	5	—	[3]
35	—	9	—	[3]
1 000	—	17	—	[3]
10	3	—	—	[7]
10	—	—	5	[7]

случаев энергия источника зажигания указана либо без изложения метода ее оценки, либо дана по исходной энергии устройства (энергия, запасенная в конденсаторе, или калориметрически определенная теплота сгорания пиротехнической смеси). Наш опыт показывает, что при использовании обоих способов зажигания доля энергии, идущей на нагрев газовой смеси, не превышает $20 \div 30$ % «исходной» энергии. Основные потери связаны с излучением, так как оно поглощается не газом, а стенками камеры. Кроме того, есть потери в электрических цепях при использовании взрывающейся проволоочки и потери за счет тепла, остающегося в конденсированных продуктах сгорания, при использовании пиросостава.

Концентрационные пределы распространения пламени (в том числе флегматизирующей концентрации) являются фундаментальным свойством смеси реагентов и не могут зависеть от экспериментальных параметров. Влияние энергии источника зажигания на флегматизирующую концентрацию галона в стехиометрической смеси метан — воздух может быть объяснено увеличением энергии зажигания при добавлении галона в смесь. Это согласуется с ингибирующим влиянием галонов на нормальную скорость распространения пламени и, соответственно, энергию зажигания. Ингибирующий эффект больше проявля-

ется для бромсодержащих галонов, что и объясняет более сильную зависимость экспериментально определенной флегматизирующей концентрации от энергии источника зажигания для $C_2F_4Br_2$, CF_3Br . Снижение нормальной скорости горения с помощью ингибиторов без снижения адиабатической температуры фронта пламени влияет на критический диаметр, энергию зажигания и условия устойчивости диффузионного пламени, однако подавления дефлаграции при этом может не происходить. В [5] предложена теория гашения пламени при снижении нормальной скорости, которое вызвано конвективными теплотерями, но практического применения эта теория так и нешла.

В конечном итоге флегматизирующая концентрация в основном определяется теплоемкостью инертного разбавителя и снижением за счет этого температуры во фронте пламени. Галоидоуглеводороды при температуре пламени являются химически активными компонентами и могут вступать в экзотермические реакции как с исходными компонентами, так и с продуктами горения. Они самовоспламеняются в смесях с воздухом, т. е. вступают в экзотермические реакции с кислородом, что влияет на их эффективность в смесях с избытком воздуха [6]. Реакции окисления галонов могут приводить при определенных условиях к процессу

дефлаграции в их смесях с воздухом при отсутствии других горючих компонентов [7]. Максимальный ингибирующий эффект бромсодержащих галонов достигается при их объемном содержании в смеси менее 1 %, поэтому их, по видимому, целесообразно применять в качестве присадки к инертным разбавителям N_2 , CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зельдович Я. Б., Симонов Н. Н.** К теории искрового воспламенения газовых взрывчатых смесей // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23, вып. 1. С. 1361–1375.
2. **Zlochover I. A. and Hertzberg M.** The inerting of methane-air mixtures by halon 1301 (CF_3Br) and halon substitutes // Proc. of the Halon Alternative Working Conference. Albuquerque, NM, 1991. P. 122–130.
3. **Heinonen E. W.** The effect of ignition source and strength on sphere inertion results // Ibid. P. 565–576.
4. **Lisochkin Ya. A., Poznyak V. I., and Belevzev E. G.** Determination of CF_3I inerting concentration, methane-air and heptane-air mixtures // Proc. of the Halon Alternative Working Conference. Albuquerque, NM, 2002. P. 432–436.
5. **Lovachev L. A., Babkin V. S., Bunev V. A., et al.** Flammability limits: an invited review // Combust. Flame. 1973. V. 20. P. 259–289.
6. **Shebeko Yu. N., Azatyan V. V., Bologdian I. A., et al.** The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel // Combust. Flame. 2000. V. 121. P. 542–547.
7. **Лисочкин Я. А., Позняк В. И.** Взрывоопасность смесей трудногорючих хладонов с воздухом при повышенных давлениях // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 1. С. 32–34.

Поступила в редакцию 8/V 2003 г.
