

Процесс самовоспламенения исследовался численно по разностной схеме. Типичные кривые максимальной температуры $\Theta_1(\tau) = \max_{\xi} \Theta(\xi, \tau)$ при различных значениях безразмерного начального радиуса $r_0 = 2R/b$ изображены на рис. 6. Они соответствуют двум типам процесса — взрывному и низкотемпературному, между которыми расположены промежуточные режимы. Переход от взрывного режима к низкотемпературному сопровождается увеличением τ_{\max} достижения максимальной температуры $\Theta_{\max} = \max_{\tau} \Theta_1$. Как видно из рис. 7, кривая $\tau_{\max}(r_0)$ имеет отчетливый максимум при некотором значении r_0 , которое можно считать нижним пределом воспламенения по радиусу. При небольших надкритических значениях r_0 воспламенение происходит в центре шара (рис. 8). После этого по перемешанной смеси распространяется сферический фронт горения.

Поступила в редакцию 15/IV 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, 1928, 60, 3.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
4. P. Wolanski. Prace naukowe Politechniki warszawskiej Mechanika, 1978, 55.
5. P. Wolanski, S. Wojcicki. Fifteenth Symp. (International) on Comb. Pittsburg, The Combustion Institute, 1975.
6. C. E. Hermance, R. Chinnar, M. Summerfield. AIAA J., 1965, 3, 1584.
7. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1978, 14, 3.
8. А. П. Бабич, Н. М. Беляев, А. А. Рядно.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
9. D. H. Sattinger. Quart. Appl. Math., 1975, 33, 1.
10. K. K. Tam. J. Math. Anal. Applic., 1979, 69, 1.

О РАСЧЕТЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГОРЮЧЕГО И ФЛЕГМАТИЗАТОРА В ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ ТОЧКЕ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

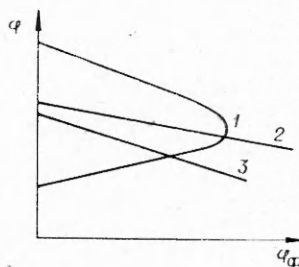
Ю. Н. Шебеко, А. В. Иванов, А. Б. Ильин
(Москва)

Известно, что кривая зависимости концентрационных пределов воспламенения в смесях горючее — воздух — разбавитель от концентрации разбавителя ограничивает характерную область, называемую областью воспламенения (см. рисунок). Точка на кривой, отвечающая максимальному содержанию разбавителя, называется экстремальной точкой области воспламенения или точкой флегматизации.

Горение смесей органических соединений с воздухом и разбавителем (флегматизатором) в экстремальных точках обладает определенными особенностями. В работе [1] на примере смесей *n*-алканы (*n*-спирты) — воздух — азот показано, что этим точкам соответствуют смеси, стехиометрические относительно сгорания до CO и H₂O, причем адиабатическая температура горения при таком сгорании составляет ~1300—1400 К. Представления, развитые в [1], распространены в работах [2, 3] на более

Типичная зависимость концентрационных пределов воспламенения в смеси горючее — воздух — разбавитель от концентрации разбавителя.

1 — экстремальная точка области воспламенения; 2 — прямая, отвечающая смесям, стехиометрическим относительно сгорания до CO и H₂O; 3 — прямая, отвечающая смесям, стехиометрическим относительно сгорания до CO₂ и H₂O.



широкий класс горючих веществ и флегматизаторов, в том числе и галогенсодержащих. На основании сформулированной выше закономерности горения с использованием понятия потенциала горючести [4] в этих работах предложен метод расчета концентраций горючего φ_r и разбавителя φ_ϕ в экстремальных точках областей воспламенения.

Понятие потенциала горючести эмпирическое, поэтому не всегда представляется возможным четко определить область применимости методов, основанных на его использовании. Известны и другие расчеты концентраций разбавителя в точке флегматизации [4—6]. Метод, предложенный в [4], применим лишь для таких флегматизаторов, как N_2 , CO_2 , H_2O , а методы работ [5, 6] лишь ориентировочны. В связи с этим представляет интерес разработка более общего и точного расчета величин φ_r и φ_ϕ .

Решению этой задачи посвящена настоящая работа. Рассмотрен случай смесей органических горючих веществ, состоящих из атомов C, H, O, N, с разбавителями, являющимися либо химически инертными и термически стойкими при температуре пламени веществами, либо галогенсодержащими соединениями.

Исследуем случай химически инертных и термически стабильных при температуре пламени разбавителей (примерами таких флегматизаторов могут служить N_2 , CO_2 , H_2O). Предположим, что смеси в экстремальных точках областей воспламенения стехиометричны относительно сгорания до CO и H_2O . При этом концентрации горючего и разбавителя связаны соотношением

$$\varphi_r = \frac{100 - \varphi_\phi}{1 + 100/\varphi_{O_2} \cdot \beta}, \quad (1)$$

где $\beta = 0,5n_C + 0,25n_H - 0,5n_O$ — стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до CO и H_2O ; n_C , n_H , n_O — число атомов C, H, O в молекуле; φ_{O_2} — объемная концентрация кислорода в окислительной среде.

Воспользуемся также приближительным постоянством адиабатической температуры горения $T_{ад}$ при сгорании до CO и H_2O смесей в экстремальных точках областей воспламенения. Запишем уравнение энергетического баланса реакции горения, пренебрегая теплопотерями:

$$\begin{aligned} H'_r + \nu_B H'_B + \nu_\phi H'_\phi &= n_C H'_{CO} + 0,5n_H H'_{H_2O} - \beta H'_{O_2} + \\ &+ \nu_B H_B^0 + \nu_\phi H_\phi^0 + 0,5n_N H_{N_2}^0, \end{aligned} \quad (2)$$

где ν_B , ν_ϕ — число молей воздуха и флегматизатора на 1 моль горючего в предельной смеси; H_r , H_B , H_ϕ , H_{CO} , H_{H_2O} , H_{O_2} , H_{N_2} — абсолютные молярные энтальпии горючего, воздуха, флегматизатора, окиси углерода, водяного пара, кислорода и азота. Индексы 0 и ' относятся к $T_{ад}$ и начальной температуре горючей смеси.

Решая уравнения (1) и (2), находим

$$\varphi_r = 100 \frac{\gamma}{1 + S + (\gamma - 1)(1 + 100/\varphi_{O_2} \cdot \beta)}, \quad (3)$$

$$\varphi_\phi = 100 \frac{S - 100/\varphi_{O_2} \cdot \beta}{1 + S + (\gamma - 1)(1 + 100/\varphi_{O_2} \cdot \beta)}. \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{H_\phi^0 - H'_\phi}{H_B^0 - H'_B}; \quad S = n_C h_C + n_H h_H + n_O h_O + h_t \Delta H_f^c + \\ &+ n_N h_N; \quad h_C = \frac{H'_C - H'_{CO} + 0,5H'_{O_2}}{H'_O - H'_B}; \end{aligned}$$

$$h_{\text{H}} = \frac{0,5 (H'_{\text{H}_2} - H^0_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5H^0_{\text{C}_2})}{H^0_{\text{B}} - H'_{\text{B}}}; \quad h_{\text{O}} = -0,5 \frac{H^0_{\text{O}_2} - H'_{\text{O}_2}}{H^0_{\text{B}} - H'_{\text{B}}};$$

$$h_{\text{N}} = -\frac{0,5 (H^0_{\text{N}_2} - H'_{\text{N}_2})}{H^0_{\text{B}} - H'_{\text{B}}}; \quad h_f = \frac{1}{H^0_{\text{B}} - H'_{\text{B}}};$$

ΔH_f^0 — теплота образования горючего вещества; H_{C} , H_{H} — абсолютные молярные энтальпии твердого углерода и водорода.

По формулам (3), (4) проведен расчет концентраций горючего и флегматизатора (N_2 и CO_2) для 42 точек флегматизации, результаты которого сопоставлены с экспериментом [7]. Оптимальные значения $T_{\text{ад}}$ для расчета φ_{r} и φ_{f} составляют 1310 и 1400 К [3]. Данное различие обусловлено, вероятно, тем, что смеси в точках флегматизации, хотя и близки к стехиометрическим по отношению к сгоранию до CO и H_2O , все же несколько отличаются от них. Относительные среднеквадратичные погрешности расчета φ_{r} и φ_{f} составляют 12 и 11%. Метод определения φ_{f} , изложенный в работе [4] и использующий эмпирическое понятие коэффициента флегматизации, дает для этого же массива данных среднеквадратичную погрешность 9%.

Рассмотрим химически инертные, но термически нестабильные при температуре пламени разбавители (примерами их могут быть фтор- и хлорсодержащие негорючие галоидсодержащие соединения). В случае флегматизации горючих смесей такого рода разбавителями тепло, выделяющееся при окислении горючего в предпламенной зоне до CO и H_2O идет, помимо нагрева продуктов сгорания и воздуха, на термическое разложение флегматизаторов и нагрев продуктов их распада. Для учета этого эффекта величину $H_{\text{f}}^0 - H'_{\text{f}}$ для параметра γ следует заменить на эффективную энергию ΔE , поглощаемую 1 молекул разбавителя.

Температуры горения смесей органических горючих веществ с химически инертными разбавителями и воздухом в экстремальных точках областей воспламенения близки для различных горючих. Поэтому тепло, поглощаемое 1 молекул данного разбавителя, будет приблизительно одинаковым для различных горючих веществ.

На основании экспериментальных данных, приведенных в работах [7—10], с использованием соотношения (4) вычислены параметры γ для различных галоидсодержащих разбавителей в предположении $T_{\text{ад}} = 1400$ К.

Разбавитель	γ	Разбавитель	γ
1, 1, 2-Трифтортрихлорэтан $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	5,6	Трифторбромметан CF_3Br	16,2
Шестифтористая сера SF_6	3,9	Дифторхлорбромметан CF_2ClBr	12,7
Дифторхлорметан CF_2ClH	3,3	Фтортрихлорметан CFCl_3	4,0 ¹
Дифтордихлорметан CF_2Cl_2	4,5	Тетрахлорметан CCl_4	4,8 ¹
Тетрафторметан CF_4	2,4	Перфторпропан C_3F_8	6,1 ¹
1, 2-Дибромтетрафторэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	21,3		

Если разбавитель не является химически инертным (например, бромсодержащие галоидуглеводороды), температура горения в экстремальных точках областей воспламенения существенно выше, чем в случае химически инертного флегматизатора [11]. Однако можно ожидать, что реальные значения температур горения при сгорании до CO и H_2O различных органических веществ в точках флегматизации при фиксированном разбавителе окажутся близкими. Исходя из этого, условно примем, что $T_{\text{ад}} = 1400$ К, и будем характеризовать химически активные разбавители также параметром γ . Величина γ будет показывать не только тепло, рас-

¹ Величина получена на основании малого количества экспериментальных данных и является ориентировочной.

ходуемое на разложение флегматизатора и нагрев продуктов его распада до температуры пламени, но и повышение температуры горения предельной смеси в присутствии ингибитора. Величины γ для некоторых бромсодержащих галоидуглеводородов приведены выше.

С использованием приведенных выше значений γ рассчитаны величины φ_r и φ_ϕ по формулам (3) и (4) для 36 точек флегматизации органических горючих веществ галоидсодержащими соединениями. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными из работ [7—10]. Относительные среднеквадратичные погрешности определения величин φ_r и φ_ϕ составляют 22 и 13% соответственно. Для сравнения проведен расчет и по методу, изложенному в работах [2, 3]. В этом случае среднеквадратичные погрешности составляют 24 и 21%. Более низкая точность в последнем случае обусловлена, вероятно, ограниченной областью применения понятия потенциала горючести.

Интересно отметить, что смеси органических горючих веществ с воздухом и галоидсодержащими разбавителями в точках флегматизации оказываются богатыми по сравнению со стехиометрическими относительно сгорания до CO и H₂O. Вероятно, это обусловлено частичным окислением водорода, входящего в молекулу горючего, до HX (X — атом галогена) при взаимодействии с продуктами распада разбавителя. Поэтому представляется целесообразным для повышения точности расчета φ_r ввести эмпирический корректирующий коэффициент k , учитывающий такое частичное окисление. В результате получаем

$$\varphi_r = 100k \cdot \frac{\gamma}{1 + S + (\gamma - 1) \left(1 + 100/\varphi_{O_2} \cdot \beta\right)}. \quad (3')$$

Путем обработки экспериментальных данных из работ [7—10] найдено, что $k = 1,14$. Использование соотношения (3') позволяет снизить среднеквадратичную погрешность концентрации горючего в точке флегматизации до 15%.

В ряде практически важных случаев представляет интерес расчет концентраций горючего и разбавителя в точке флегматизации при горении смесей в окислительной среде с повышенным содержанием кислорода. Если разбавитель химически инертен и термически стабилен при температуре пламени (N₂, CO₂, H₂O), то, очевидно, определить φ_r и φ_ϕ можно по формулам (3) или (3') и (4) с соответствующими значениями φ_{O_2} . Нетрудно показать, что точность расчета при этом та же, что и для случая, когда окислительной средой является воздух. Иными словами, метод предложенный в настоящей работе, для таких флегматизаторов, как N₂, CO₂, H₂O, имеет практически ту же точность, что и метод работы [4], однако большую универсальность, поскольку позволяет рассчитывать φ_ϕ и φ_r для сред с повышенным содержанием кислорода.

Известно, что некоторые негорючие в воздухе галоидуглеводороды способны гореть в средах с повышенным содержанием кислорода. Характерный пример этого 1,2-дибромтетрафторэтан, который в воздухе является сильным ингибитором, но горит в кислороде [12]. Поэтому предложить метод расчета φ_r и φ_ϕ при разбавлении смесей галоидуглеводородами в окислительных средах с повышенным содержанием кислорода пока не представляется возможным. Данная задача может быть решена лишь путем накопления соответствующего экспериментального материала и его обобщения.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод расчета концентраций горючего и разбавителя в точках флегматизации. В качестве горючих компонентов рассмотрены органические вещества, состоящие из атомов C, H, O, N, для которых справедливо предположение о двухстадийном характере горения, в качестве разбавителей — N₂, CO₂, H₂O и галоидуглеводороды. Предлагаемый метод обладает большей точностью и универсальностью по сравнению с существующими методами.

Поступила в редакцию 25/VIII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Маёк. Comb. Sci. and Techn., 1979, 21, 1/2, 43.
2. Ю. Н. Шебеко, В. Н. Цап, А. В. Иванов. Химическая промышленность, 1981, 3, 150.
3. Ю. Н. Шебеко, Е. Н. Зверев.— В сб.: Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1981, с. 31.
4. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
5. В. М. Кучер.— В сб.: Проблемы горения и тушения. М.: ВНИИПО, 1968.
6. А. Н. Розловский, Б. Б. Грандт. Химическая промышленность, 1963, 7, 518.
7. M. G. Zabetakis. Bulletin 627. Bureau of Mines. Washington, 1965.
8. В. Т. Монахов, Б. С. Ермаков и др.— В сб.: Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов. Вып. 1. М.: ВНИИПО, 1978, с. 40.
9. Б. С. Ермаков, В. Т. Монахов.— В сб.: Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов. Вып. 2. М.: ВНИИПО, 1979, с. 144.
10. А. Я. Корольченко, В. Н. Цап, А. С. Бобков.— В сб.: Пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1981, с. 59.
11. R. F. Simmons, N. Wright. Comb. Flame, 1972, 18, 2, 203.
12. Ю. Н. Чернушкин, А. Н. Баратов, Н. М. Полознов.— В сб.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1973, с. 30.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ ПРИ ОЧАГОВОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

А. Н. Грядунов, А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян,
С. М. Муратов, В. П. Филипенко

(Куйбышев)

Широкое применение в теории чувствительности ВВ к механическим воздействиям [1—3] находит задача об очаговом тепловом взрыве, наиболее корректное решение которой приведено в [4, 5]. Критические условия воспламенения плоского идеального П-образного очага разогрева, находящегося в бесконечной массе ВВ, имеют вид [5]

$$F_{\kappa} = 2,66(\ln \vartheta_0)^{1,3}, \quad (1)$$

где
$$F_{\kappa} = \frac{Q\rho k_0}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right); \quad \vartheta_0 = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_{\text{н}});$$

Q , k_0 , E — соответственно тепловой эффект, предэкспонент, энергия активации реакции термического разложения ВВ; λ , c , ρ — коэффициент теплопроводности, теплоемкость и плотность; R — универсальная газовая постоянная; r — радиус (полуширина) очага; T_0 — начальная температура очага; $T_{\text{н}}$ — температура окружающей холодной массы ВВ.

Решение (1) позволяет ответить только на вопрос — воспламенится или нет данный очаг разогрева. Из этого решения не ясно, выйдет ли воспламенение за пределы очага разогрева. Проведенный в [6] анализ, основанный главным образом на работах [7—9] по исследованию нестационарного процесса перехода к установившемуся режиму горения при зажигании, показал, что воспламенение не всякого очага разогрева должно вызывать горение окружающей холодной массы. Мелкие очаги разогрева, обладающие малым запасом тепла, могут воспламениться, выгореть, а окружающую массу не зажечь. На основе приближенного принципа, аналогичного известному принципу теплового воспламенения газов искрой Я. Б. Зельдовича [10], найдено приближенное условие распространения горения за пределы воспламенившегося очага разогрева [6], которое для плоского мгновенно сгорающего очага записывается следующим образом:

$$r \geq (a/u) \cdot (T_{\text{г}} - T_{\text{н}})/(T_0 - T_{\text{н}}), \quad (2)$$

где r — радиус очага разогрева; a — коэффициент температуропроводности; u — стационарная скорость горения; $T_{\text{г}}$ — адиабатическая темпера-