

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 614.841.12

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ЦЕПНО-ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПРИ ГОРЕНИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. С. Н. Копылов^{1,2*}, П. С. Копылов¹, И. П. Елтышев¹, Т. В. Губина²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Балашиха, Моск. обл., Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: firetest@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2015;

после доработки 15.07.2019;

принята в печать 20.08.2019

Проведено экспериментальное исследование особенностей критического перехода между двумя кинетическими режимами горения газовоздушных смесей, реагирующих по цепному механизму. На примере горения пропановоздушных смесей, как содержащих ингибитор (трифторметан), так и без него, в полном согласии с предсказаниями теории цепно-теплового взрыва (ЦТВ) экспериментально подтверждено наличие двух кардинально различных режимов горения. Показано, что наблюдавшаяся в настоящей работе картина характерна не только для медленногорящих, но и для быстрогорящих газовых смесей различного состава. Наблюдавшиеся на кривой изменения давления от времени при горении газовых смесей две четко выраженные и кардинально различные области являются проявлением общих закономерностей, которым в широком диапазоне давлений подчиняются реагирующие по цепному механизму горючие газовые смеси. Обнаружено, что фторсодержащий углеводород способен к индуцированному окислению в богатых горючих газовых смесях. Трифторэтан CF_3H оказывает ингибирующее воздействие на процесс цепного горения пропановоздушной смеси до его перехода в ЦТВ и промотирует горение в режиме цепно-теплового взрыва. Если при горении пропановоздушной смеси переход в ЦТВ невозможен, фторированный агент оказывает только ингибирующее воздействие на горение.

Ключевые слова: цепно-тепловой взрыв, ингибирование, промотирование, индуцированное окисление.

DOI: 10.31857/S0207401X20070079

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1, 2], условием теплового воспламенения (теплового взрыва) является одновременное выполнение следующих соотношений, обеспечивающих накопление тепловой энергии в системе с прогрессирующим самоускорением:

$$\dot{q}_+ \geq \dot{q}_-, \quad (1)$$

$$d\dot{q}_+/dT \geq d\dot{q}_-/dT, \quad (2)$$

где \dot{q}_+ — скорость теплоприхода, \dot{q}_- — скорость теплоотвода, T — температура. Это условие является общим, т.е. оно не ограничено характером и механизмом реакций.

Условием разветвленно-цепного воспламенения является превышение скорости размножения активных промежуточных частиц над скоростью их гибели [2, 3]:

$$f \geq g - 2(w_0k)^{0.5}, \quad (3)$$

где w_0 — скорость зарождения цепей, k — константа скорости реакции нелинейного разветвления цепей.

Автор работы [4] впервые обратил внимание на то, что, поскольку величина \dot{q}_+ равна произведению скорости химической реакции и ее теплового эффекта, чрезвычайно сильная неаррениусовская температурная зависимость скорости цепного процесса создает особенно благоприятные условия для развития теплового взрыва. Было сделано утверждение о том, что взаимно усиливающие друг друга развивающаяся цепная лавина и саморазогрев процесса даже при невысоких давлениях могут привести к взрыву [4]. Процесс горения газовых сред, в котором сначала смесь воспламеняется в силу выполнения условия (3), затем по мере развития цепной лавины усиливается саморазогрев (условие (1)) и при выполнении условий (1) и (2) происходит тепловой взрыв, был назван цепно-тепловым взрывом (ЦТВ) [4].

Из предложенной концепции ЦТВ следует наличие двух различных кинетических режимов развив-

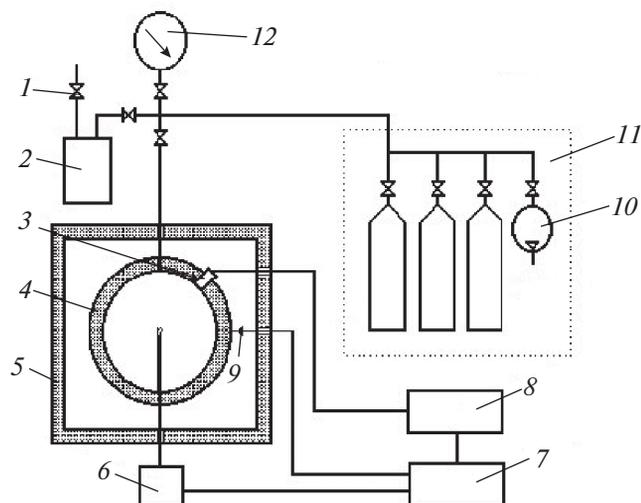


Рис. 1. Схема экспериментальной установки “Вариант”: 1 – кран, 2 – парогенератор, 3 – датчик давления, 4 – реакционный сосуд, 5 – термостат, 6 – устройство зажигания, 7 – контрольная панель, 8 – осциллограф, 9 – термопара, 10 – вакуумный насос, 11 – система ввода газов, 12 – вакуумметр.

шегося цепного газофазного горения, между которыми существует скачкообразный переход: первый, возникающий при одновременном выполнении условий: (3) и (1) и характеризующийся относительно невысоким ростом давления, развиваемого при горении, и второй, возникающий при одновременном выполнении всех трех условий (1)–(3), когда развиваемое при горении давление (и, следовательно, саморазогрев) значительно выше, а процесс протекает интенсивнее.

Предсказанные различные кинетические режимы наблюдались как при низких начальных давлениях горючих газовых смесей (см., рис. 4.XI и §3 главы XI в [5]), так и при начальных давлениях, близких к атмосферному [5, 6]. При высоких давлениях эффект легче всего выявляется при горении газовых смесей, содержащих ингибитор. На рис. 11.XI из работы [5], где изображена зависимость максимального давления, развивающегося при горении водородовоздушной смеси, содержащей 40% H_2 , от наличия ингибиторов в смеси, видны изломы на кривых 2 и 3: при увеличении содержания ингибиторов выше значений, находящихся правее абсцисс точек a_1 , a_2 , интенсивность горения (ΔP_{max} – максимальное давление, развиваемое при горении) скачкообразно падает вследствие нарушения условия (2).

При атмосферном давлении два различных кинетических режима развившегося цепного газофазного горения наблюдались и в неингибированных водородовоздушных и метановоздушных смесях [6]. Как следует из данных, представлен-

ных на рис. 3.2 из работы [6], при концентрации водорода в смеси 17 об.% наблюдается резкая смена режима горения: если при увеличении $[H_2]_0$ с 15 до 17 об.% величина ΔP_{max} возрастает на 20%, то при одном и том же содержании водорода в смеси, равном 17 об.%, случайное изменение начального состава системы, находящееся в пределах экспериментальной ошибки, приводит к росту ΔP_{max} на 260%. Аналогичная картина имеет место в богатых смесях при $[H_2]_0 = 60$ об.%.

Необходимо отметить, что различие между двумя наблюдаемыми кинетическими режимами газофазного цепного горения оценивалось прежде всего по различию в значениях ΔP_{max} [5, 6] (в [5] – также по изменению хемилюминесценции). В настоящей работе проведено подробное исследование особенностей критического перехода между двумя кинетическими режимами горения газовоздушных смесей, реагирующих по цепному механизму.

ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились при атмосферном начальном давлении и комнатной начальной температуре на установке “Вариант”, схема которой представлена на рис. 1. Данная установка предназначена для измерения концентрационных пределов распространения пламени, максимального давления, развиваемого при горении (ΔP_{max}), и максимальной скорости нарастания давления при горении, $(dP/dt)_{max}$, в диапазоне давлений 0.1–4.0 МПа. Реакционный сосуд установки имеет сферическую форму и изготовлен из нержавеющей стали. Его диаметр составляет 20 см, объем – 4.2 л. Установка имеет систему приготвления газовых смесей по парциальным давлениям и систему вакуумирования. Требуемая газовая смесь формируется по парциальным давлениям в реакционном сосуде, предварительно вакуумированном до 0.5 кПа. Регистрация распространения пламени проводилась с помощью датчика давления “Сапфир-22”, предназначенного для непрерывного измерения давления с погрешностью не более 0.25% [7] и записью на цифровом осциллографе. Принималось, что распространение пламени имеет место, если рост давления превышает 30 кПа. Относительные погрешности определения концентрационных пределов влияния добавок на распространение пламени, максимального давления взрыва и максимальной скорости нарастания давления взрыва не превышали 10%.

В экспериментах использовали смеси пропана и воздуха, как с добавкой ингибитора – трифторэтана (CF_3H), так и без нее. Пропановоздушная смесь была выбрана из-за относительно невысокой нормальной скорости ее горения (0.39 м/с [8]), что должно облегчать визуализацию перехода газофазного горения в режим ЦТВ. Требуемые

газовые смеси составлялись непосредственно в реакционном сосуде. На перемешивание смеси отводилось 30 мин. Перед проведением опыта по вакуумметру контролировалось соответствие давления в реакционном сосуде атмосферному давлению. При давлении в реакционном сосуде, равном атмосферному, осуществлялось зажигание смеси при помощи искрового источника зажигания с энергией 2 Дж, расположенного в центре реакционного сосуда. В ходе эксперимента фиксировались максимальное давление взрыва и максимальная скорость нарастания давления взрыва в реакционном сосуде. Для каждого состава исходной смеси опыт повторялся не менее 5 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как следует из рис. 2, при содержании пропана 8 об.% в смеси пропан–трифторметан–воздух на зависимости максимального давления, развивающегося при горении, от концентрации трифторметана обнаруживается резкая смена режима горения при $[CF_3H]$ 2 об.%. Однако больший, на наш взгляд, интерес представляют собой прямые экспериментальные данные измерений изменения развивающегося при горении давления от времени, приведены на рис. 3. Как следует из этих данных, при $[CF_3H] = 2, 4, 6$ об.% в смеси с пропаном (8 об.%) и воздухом зависимость давления от времени имеет две четко выраженные и кардинально различные области: начальную (область I – S-образная кривая с выходом на некоторое “плато”), характеризующуюся небольшим ростом давления (до 16 кПа), и область II, со значительно большей интенсивностью горения, в которой развиваются давления, в 2.6–26.9 раза превышающие давления на начальном участке. При концентрации пропана 8 об.% и содержании CF_3H в смеси 2 об.% случайное изменение начального состава системы, находящееся в пределах экспериментальной ошибки (0.1 об.%), приводит к росту ΔP_{max} в 3.44 раза (рис. 3а). На наш взгляд, экспериментально наблюдаемая картина не может быть описана с позиций классической тепловой теории горения и является наглядной визуализацией процесса перехода цепного горения в режим ЦТВ: начальный участок кривой роста давления (область I на рис. 3) при горении смеси пропан–трифторметан–воздух соответствует сопровождающемуся саморазогревом цепному процессу (одновременное выполнение условий (3) и (1)), а область более интенсивного горения (область II на рис. 3) – цепно-тепловому взрыву (одновременное выполнение условий (1)–(3)). Существование резкого перехода от области I к области II на представленных на рис. 3 зависимостях свидетельствует также о существовании критической температуры перехода в ЦТВ, что полностью соответствует изложенной в книге [5] концепции цепно-теплого взрыва.

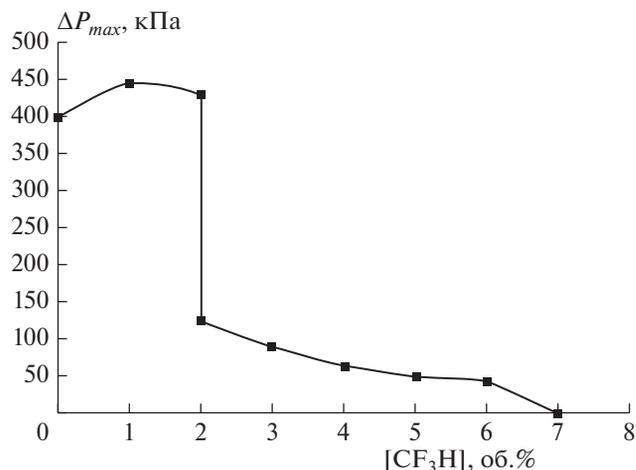


Рис. 2. Зависимость развивающегося при горении смеси пропан (8 об.%)–трифторметан–воздух максимального давления от концентрации трифторметана.

Рассмотрим подробнее влияние добавки трифторметана на переход горения пропановоздушной смеси в режим ЦТВ. Ряд фторуглеродов, в том числе CF_3H , являются известными и широко применяемыми газовыми средствами подавления газофазного горения. Однако эти продукты оказывают на процесс горения двойное воздействие: наряду с ингибирующим действием на процесс горения газов, сильнее всего проявляющимся при воздействии на богатые смеси и заключающимся во взаимодействии фторуглерода и продуктов его превращения с атомарным водородом [6, 9], фторуглероды способны сами превращаться в пламени, обеспечивая дополнительное тепловыделение при горении. В частности, было установлено [6, 9], что CF_3H , C_2F_5H , C_3F_7H при добавлении их в бедные водородовоздушные и метановоздушные смеси, способны к индуцированному окислению с тепловыделением, которое интенсифицирует горение основной (водородовоздушной или метановоздушной) смеси и существенно уменьшает ингибирующее воздействие фторуглеродов на процесс горения. В целом можно заключить, что воздействие фторуглеродов на горение газовых смесей определяется конкуренцией двух составляющих одного и того же процесса: ингибирующего влияния фторуглеродов на газофазное горение и тепловыделения, сопровождающего процесс их химического превращения в пламени.

Описанные явления безусловно проявляются при воздействии трифторметана на горение смеси пропан–воздух, содержащей 8 об.% C_3H_8 , однако экспериментально наблюдаемая картина значительно сложнее описанной в работах [6, 9]. В отличие от данных, приведенных в этих работах, показывающих, что эффект индуцированного окисления фторуглеродов проявляется

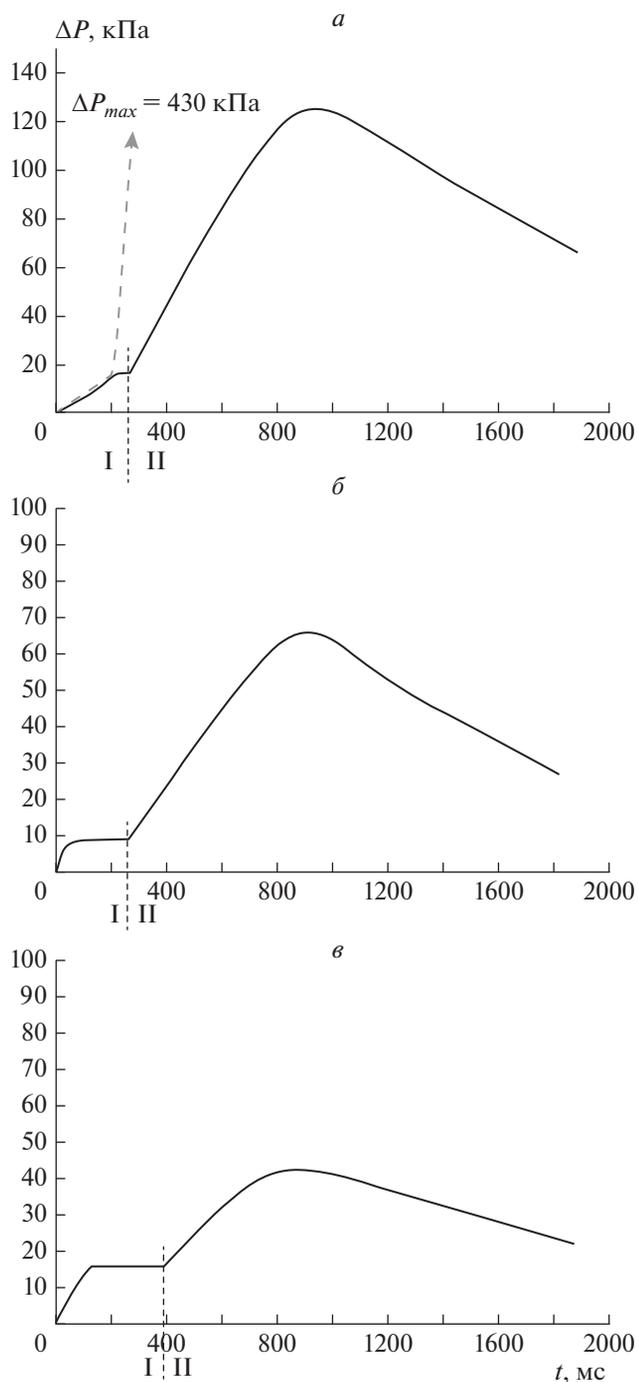


Рис. 3. Зависимость развивающегося при горении смеси 8 об.% пропан–трифторметан–воздух давления от времени при концентрациях трифторметана 2 (а), 4 (б) и 6 об.% (в).

только в бедных водородовоздушных и метановоздушных смесях, при воздействии CF_3H на горение богатой пропановоздушной смеси обнаружено, что добавление трифторметана в количествах 1–2 об.% увеличивает ΔP_{max} на 7.5–11% по сравнению с горением пропановоздушной смеси

без добавки CF_3H . Важно отметить, что такое увеличение максимального давления, развиваемого при горении, (на величину порядка 10%), обусловленное тепловыделением при превращении трифторметана в пламени, не объясняет наличие второй области с пиком по давлению на рис. 3 (рост давления в несколько раз по отношению к начальному участку кривых). Таким образом, возможное объяснение представленной на рис. 3 экспериментальной картины, связывающее наличие области I с горением сильно ингибированной пропановоздушной смеси, а область II – с превращением фторзамещенного углеводорода, оказывается несостоятельным.

Как следует из рис. 4, добавка 2 об.% CF_3H оказывает ингибирующее действие на процесс цепного горения пропановоздушной смеси до его перехода в ЦТВ: максимальная скорость нарастания давления в смеси, содержащей трифторметан, вдвое ниже значения $(dP/dt)_{max}$ при горении пропановоздушной смеси без добавки фторуглеводорода. Однако в области развившегося ЦТВ ситуация существенно изменяется: дополнительное тепловыделение, обусловленное превращением добавленного в пропановоздушную смесь фторуглеводорода, обеспечивает большую в 5.3 раза максимальную скорость нарастания давления в смеси по сравнению с пропановоздушной смесью без добавки, а также большее на 30 кПа максимальное давление, развиваемое при горении. Отметим также, что с увеличением концентрации трифторметана в смеси значения ΔP_{max} и $(dP/dt)_{max}$ значительно снижаются (см. рис. 3), и в ситуации, когда возможно только одновременное выполнение условий (3) и (1) и переход в ЦТВ невозможен, наблюдается только ингибирующее действие трифторметана.

Экспериментально наблюдаемая в настоящей работе картина не является чем-то уникальным, присущим только процессу горения пропановоздушной смеси. В работе [10], в которой при начальном атмосферном давлении изучалось фотохимически индуцированное горение смеси 1,1-дифторэтана с хлором в присутствии ингибитора – кислорода, так же, как и в настоящей работе, обнаружено наличие двух различных областей на зависимости температуры от времени при различных концентрациях кислорода. При аккуратной фиксации экспериментальных результатов подобная характерная зависимость давления или температуры от времени наблюдается и при горении быстрогорящих смесей (например, водородовоздушных) при высоких (порядка атмосферного) начальных давлениях. В частности, при проведенном нами анализе литературных данных такая зависимость была обнаружена на рис. 10.XI из книги [5], на котором приведены осциллограммы хемилюминесценции и давления при переходе горения смеси 30% H_2 с воздухом в ЦТВ: начальный участок зависимости

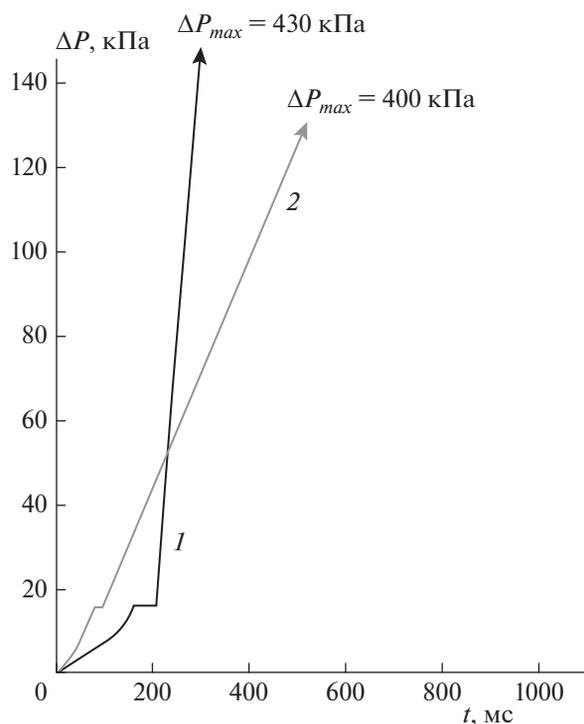


Рис. 4. Особенности влияния трифторметана на горение смеси 8 об.% пропан–воздух: 1 – 2 об.% CF_3H , 2 – 0 об.% CF_3H .

развивающегося при горении давления от времени в интервале 0–10 мс имеет характерную S-образную форму с выходом на плато (0.25 атм); затем происходит переход в ЦТВ, характеризующийся резким ростом давления. Еще одним примером служат данные рис. 3.1 из диссертации [6], из которых следует, что при возможности выполнения условия (2) вместе с условиями (3) и (1) при горении водородовоздушных смесей при атмосферном начальном давлении наблюдаются две области, первая из которых соответствует одновременному выполнению условий (3) и (1), а вторая – одновременному выполнению условий (1)–(3). Если же условие (2) при протекании процесса горения не может быть выполнено, наблюдается только область, соответствующая одновременному выполнению только условий (3) и (1).

Таким образом, можно заключить, что экспериментальная картина, наблюдаемая в настоящей работе при горении пропановоздушной смеси с добавкой фторуглеводорода или без нее, характерна для горения газовых смесей, реагирующих при атмосферном начальном давлении по цепному механизму. Наблюдаемые при горении таких смесей зависимости давления или температуры от времени могут быть объяснены только на основании концепции ЦТВ и являются ее наглядным экспериментальным подтверждением.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе проведено подробное исследование особенностей критического перехода между двумя кинетическими режимами горения газоздушных смесей, реагирующих по цепному механизму. На примере горения пропановоздушных смесей, как с добавкой ингибитора (трифторметана), так и без нее, в полном согласии с предсказаниями теории ЦТВ было экспериментально подтверждено наличие двух кардинально различных режимов горения, один из которых характеризуется относительно небольшим ростом давления и соответствует цепному горению, сопровождающемуся саморазогревом без одновременного выполнения обоих условий теплового воспламенения, а другой – значительно большей интенсивностью горения, что соответствует ЦТВ. Если при горении газовой смеси одновременное выполнение условий теплового воспламенения невозможно, наблюдается только первый режим ее горения без перехода в ЦТВ.

На основании анализа экспериментальных данных других работ показано, что экспериментально наблюдавшаяся в настоящей работе картина характерна не только для медленногорящих, но и для быстрогорящих газовых смесей различного состава. Таким образом, можно заключить, что наблюдавшиеся на зависимости давления от времени при горении газовых смесей две четко выраженные и кардинально различные области

есть проявление общих закономерностей, которым в широком диапазоне давлений (от низкого (порядка 20 Торр) до высокого (порядка атмосферного)) подчиняются реагирующие по цепному механизму горючие газовые смеси.

В работе также впервые было обнаружено, что фторсодержащий углеводород способен к индуцированному окислению не только в бедных, но и в богатых горючих газовых смесях. Трифторметан оказывает ингибирующее действие на процесс цепного горения пропановоздушной смеси до его перехода в ЦТВ и прототирует горение в режиме цепно-теплового взрыва. Если при горении пропановоздушной смеси переход в ЦТВ невозможен, фторированный агент оказывает только ингибирующее действие на горение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // ЖФХ. 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
2. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. М.: Наука, 2005. С. 499.
3. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, Лен. отд-ние, 1934.
4. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 88. № 2. С. 288.
5. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черноголовка: Редакц.-издат. отдел ИПХФ РАН, 2017.
6. Копылов С.Н. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВНИИПО, 2001.
7. Датчики давления серии "Сапфир-22М"; <http://www.eposignal.ru/products/catalog/80/1486/>
8. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Кн. 2. М.: Химия, 1990.
9. Shebeko Yu.N., Azatyan V.V., Kopylov S.N. et al. // Combust. and Flame. 2000. V. 121. P. 542.
10. Бегишев И.Р., Беликов А.К., Полуэктов В.А. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 288.