

П.В. Комраков, А.К. Беликов, И.Р. Бегишев, А.С. Андросов
ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ
ДИХЛОРМЕТАНА

Дихлорметан (CH_2Cl_2) представляет собой легколетучую бесцветную жидкость с температурой кипения 313 K , температура вспышки равна 259 K , температуры воспламенения не имеет, концентрационные пределы распространения пламени (КПР) в смеси с воздухом составляют $14,0 \div 19,0\%$ об. [1, 2]. Первоначально концентрационная область распространения пламени не была установлена [3], так как в то время КПР определяли в трубах диаметром 55 мм . Зависимость КПР от диаметра сосуда для некоторых галогенопроизводных углеводородов вызвала необходимость перехода к измерениям в сосудах больших диаметров.

По значению температуры вспышки дихлорметан следует отнести к легковоспламеняющимся жидкостям. Вместе с этим отсутствие температуры воспламенения говорит о его неспособности к самостоятельному горению со свободной поверхности жидкости. По этому параметру пожарной опасности дихлорметан характеризуют как трудногорючую жидкость. Сочетание у одного и того же вещества таких свойств, как лёгкая воспламеняемость, наличие концентрационной области распространения пламени и вместе с этим трудная горючесть, на первый взгляд, кажется противоречивым. На самом деле противоречия здесь никакого нет, если вспомнить, что это разные виды горения. При определении КПР пламя распространяется по газовой смеси, которая однородна по составу, и, следовательно, происходит кинетическое горение. При горении со свободной поверхности жидкости сгорают газовые смеси неоднородные по составу, образованные в результате взаимной диффузии молекул горючего и окислителя. Это диффузионный вид горения, который является менее устойчивым и становится невозможным для слабогорящих веществ.

Определим, каким образом слабая горючесть вещества отражается на диффузионном горении жидкости. Почему дихлорметан, способный в смеси с воздухом распространять пламя, не способен к диффузионному горению? В гомологическом ряду с увеличением степени замещения водорода хлором горючесть для веществ уменьшается. Для метанового ряда хлорметан и дихлорметан ещё горючи, а уже трихлорметан не способен к горению в воздухе. Значения адиабатических температур горения газозвуш-ных стехиометрических смесей, рассчитанные без учёта диссоциации продуктов горения, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
$T_{\text{ад}}\text{ }^\circ\text{C}$	2050	1986	1621	1488*

* - газозвушные смеси трихлорметана не способны распространять пламя

Дихлорметан имеет низкую адиабатическую температуру горения и находится близко к пределу по горючести. Небольшое изменение концентрации горючего в сторону бедных или богатых паровоздушных смесей уменьшит температуру горения и сделает распространение пламени невозможным. Это обуславливает узкую концентрационную область распространения пламени в газовых смесях дихлорметана с воздухом.

При диффузионном горении тепло, выделяющееся в зоне горения, обеспечивает не только поддержание в ней высокой температуры и высокой скорости химического взаимодействия, но также обеспечивает и непрерывный приток (испарение) горючего вещества с поверхности жидкости в зону горения в соответствии с уравнением:

$$q_0 = \frac{\Delta m}{S_{пл} \tau} [c(T_{кин} - T_0) + r],$$

где q_0 - тепловой поток, поступающий к поверхности жидкости, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; Δm - масса испарившейся жидкости, кг ; $S_{пл}$ - площадь поверхности горения, м^2 ; τ - время, с ; c - удельная теплоёмкость жидкости, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; r - удельная теплота парообразования жидкости, $\text{кДж}/\text{кг}$.

Чем выше температура горения, тем больше тепловой поток, поступающий к поверхности жидкости и, соответственно, выше скорость поступления горючего в зону горения. Возможно, что при низкой температуре пламени интенсивность поступления паров горючего в зону горения не может обеспечить устойчивого горения. Было проверено, не является ли это обстоятельство причиной неспособности дихлорметана к диффузионному горению. Для этого дихлорметан наливали в фарфоровый тигель диаметром 50 мм и нагревали до температуры кипения, а затем, меняя скорость подвода тепла, изменяли интенсивность процесса кипения и, соответственно, скорость испарения горючего. При любой скорости испарения пламя над поверхностью дихлорметана существовало только при наличии источника зажигания. В качестве источника зажигания использовали фитиль, пламя которого имело ширину примерно 10 мм и высоту 30 - 40 мм. При поднесении фитиля к поверхности жидкости пламя принимало размеры, равные диаметру сосуда, и полностью исчезало над поверхностью жидкости, если фитиль убрали.

Самостоятельное диффузионное горение дихлорметана не наблюдалось ни при какой скорости потока горючего. Таким образом, неспособность дихлорметана к диффузионному горению со свободной поверхности жидкости никак не связана со скоростью транспорта горючего вещества в зону химической реакции. Невозможность такого вида горения, скорее всего, связана с самой структурой диффузионного пламени. При испарении жидкости, находящейся в открытом сосуде, над её поверхностью имеет место высокая пространственная неоднородность концентраций горю-

чего. Как известно, зона диффузионного горения имеет пространственные ограничения, определяемые величинами верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени. Чем уже концентрационная область распространения пламени, тем меньше пространственная зона, где может стабилизироваться диффузионное пламя. При концентрационных пределах распространения пламени, которые установлены для дихлорметана (14-19% об.), диффузионное пламя настолько неустойчиво, что не может стабилизироваться.

Дихлорметан не способен к диффузионному горению, но так как его паровоздушные смеси взрывоопасны, то при оценке пожаровзрывоопасности технологических установок и помещений с дихлорметаном и подобными ему по свойствам веществами (бромэтан), трудная горючесть не должна приниматься во внимание и их необходимо рассматривать как легко воспламеняющиеся жидкости с определенными в справочной литературе КИПР.

Литература

1. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. -М.: "Химия", 1990.
2. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. -М.: "Химия", 2000.
3. Рябов И.В. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. -М.: "Химия", 1970.