

Научная статья
УДК 614.841.12
doi: 10.17223/7783494/1/6

Влияние фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2 - N_2O$ и $CH_4 - N_2O$

Алексей Юрьевич Шебеко¹, Юрий Николаевич Шебеко², Андрей Владимирович Зубань³

^{1, 2, 3} Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России, Балашиха, Россия

¹ ay_shebeko@mail.ru

² yn_shebeko@mail.ru

³ avzuban@mail.ru

Аннотация. Проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени в смесях горючий газ (метан, водород) – закись азота – фторированный углеводород (трифторметан CHF_3 , пentaфторэтан C_2HF_5 , перфторбутан C_4F_{10}). Обнаружены существенно более низкие по сравнению с горением в воздухе значения нижних концентрационных пределов распространения пламени и заметно более высокие величины верхних концентрационных пределов. Составы смесей в точках флегматизации (мыс полуострова распространения пламени) характеризуются низкими значениями коэффициента избытка горючего φ (в большинстве случаев $\varphi < 0,1$), в то время как для случая горения в воздухе и азотокислородной среде с содержанием O_2 25% (об.) величины φ , как правило, превышают 0,5. Установлено, что флегматизирующие концентрации каждого из изученных фторированных углеводородов при горении метана и водорода в закиси азота достаточно близки друг к другу в отличие от горения в окислительных средах, состоящих из азота и кислорода. Дана качественная интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: закись азота, концентрационные пределы распространения пламени, фторированный углеводород, водород, метан

Для цитирования: Шебеко А.Ю., Шебеко Ю.Н., Зубань А.В. Влияние фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях H_2-N_2O и CH_4-N_2O // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 1. С. 34–42. doi: 10.17223/7783494/1/6

Original article
doi: 10.17223/7783494/1/6

Influence on fluorocarbons flammability limits in the mixtures of H_2-N_2O and CH_4-N_2O

Aleksey Yu. Shebeko¹, Yuriy N. Shebeko², Andrey V. Zuban³

^{1, 2, 3} All-Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Balashikha, Russian Federation

¹ ay_shebeko@mail.ru

² yn_shebeko@mail.ru

³ avzuban@mail.ru

Abstract. An experimental determination of flammability limits in mixtures of flammable gas (methane, hydrogen) – nitrous oxide – fluorinated hydrocarbons (trifluoromethane CHF_3 , pentafluoroethane C_2HF_5 , perfluorobutane C_4F_{10}) was carried out. Very low values of lower flammability limits of the flammable gases were revealed which are substantially lower than those in air. The upper flammability limits are remarkably higher than those in air. Compositions of mixtures in peak points of flammability curves are characterized by very low values of a fuel equivalence ratio φ (in the most cases $\varphi < 0.1$), but in the case of air or oxygen-nitrogen oxidizer with $[O_2] = 25\%$ (vol.) the φ values usually exceeds 0.5. It was found that the concentrations of the fluorinated hydrocarbons in the peak points of the flammability curves are quite similar for hydrogen and methane despite of big difference in these values for combustion in air. A qualitative interpretation of the obtained results is given in the article.

Keywords: nitrous oxide, flammability limits, fluorinated hydrocarbons, hydrogen, methane

For citation: Shebeko, A.Yu., Shebeko, Yu.N. & Zuban, A.V. (2023) Influence on fluorocarbons flammability limits in the mixtures of H_2-N_2O and CH_4-N_2O . *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 1. pp. 34–42. doi: 10.17223/7783494/1/6 (In Russian).

Введение

Закись азота N_2O является активным окислителем, способным образовывать взрывоопасные смеси с горючими газами и парами, в связи с чем возника-

ет проблема оценки концентрационных пределов распространения пламени для таких смесей. В то же время данные по указанным показателям зачастую неполны.

В работе [1] определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях бутана, оксида углерода, циклогексана и ксилола с закисью азота при флегматизации азотом в стеклянной колбе объемом 0,5 дм³. Реактор нагревался до температуры 45 °С для достижения требуемого давления паров горючих жидкостей. Горение инициировали искрой в нижней части реактора. Флегматизирующие концентрации азота достигали 80% (об.). Нижние концентрационные пределы распространения пламени (НКПР) указанных выше горючих веществ имеют весьма низкие значения и составляют для циклогексана 0,33% (об.), оксида углерода – 4,5% (об.), бутана – 0,17% (об.), ксилола – 0,19% (об.). Для сравнения величины НКПР указанных веществ при горении в воздухе составляют 1,3; 12,5; 1,8 и 1,1% (об.) соответственно [2]. По оценкам авторов [1], проведенным без учета экзотермического распада N₂O, адиабатический прирост температуры при сгорании указанных выше предельных смесей составляет около 400 °С. Недостающее для горения тепло, по их мнению, выделяется при экзотермическом распаде закисы азота. Качественно близкие результаты экспериментально получены в работе [3], в которой опыты проводили в сферическом сосуде объемом 6 дм³ и цилиндрическом сосуде диаметром 40 и высотой 160 мм с обогревом стенок до 100 °С. Изучали горение составов циклогексан – окись азота – закись азота – азот.

В работе [4] показано, что НКПР циклопропана C₃H₆ в закиси азота N₂O составляет около 1,3% (об.), в то время как эта же величина для случая горения в воздухе находится вблизи 2,3% (об.). В то же время минимальное взрывоопасное содержание N₂O в точке флегматизации азотом (мыс полуострова распространения пламени в смесях C₃H₆–N₂O–N₂) почти в 2 раза превышает аналогичную величину для кислорода при горении в воздухе. Величины нижних и верхних концентрационных пределов распространения пламени водорода при горении в N₂O составляют 3,0 и 84,0% (об.) соответственно.

Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее (пропан, изобутан) – закись азота – разбавитель (азот, диоксид углерода, галогенуглеводороды) определены в работе [5]. Обнаружено существенное снижение нижнего концентрационного предела распространения пламени пропана при добавлении в смесь небольших количеств (несколько % (об.)) 1,2-дибромтетрафторэтана C₂F₄Br₂, одного из наиболее сильных ингибиторов горения органических соединений в воздухе.

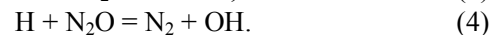
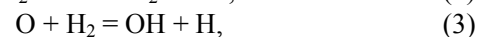
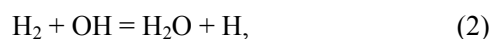
В работах [6, 7] обстоятельно изучены пределы самовоспламенения смесей водорода, аммиака, оксида углерода, метана и этана с закисью азота. Проанализированы кинетические механизмы реакций

при самовоспламенении указанных выше смесей. Найдено, что добавки окиси азота оказывают сильное ингибирующее влияние на воспламенение смеси H₂ – N₂O, в то время как добавки кислорода в малых концентрациях промотируют воспламенение указанных смесей. Отмечено, что химическое превращение в системе CO – N₂O в присутствии водородсодержащих примесей носит характер цепного процесса. Изучено влияние промотирующих и ингибирующих добавок на задержку воспламенения.

Из других исследований характеристик горения горючих газов в закиси азота и других окислах азота следует отметить работы [8–16]. В статье [15] отмечено, что в бедном пламени H₂ – N₂O имеются высокотемпературная и низкотемпературная зоны. В высокотемпературной зоне реализуется мономолекулярный распад молекул N₂O с образованием O, N₂, O₂, NO. Атомы O и молекулы O₂ диффундируют в низкотемпературную зону пламени, инициируя реакции разветвления и продолжения цепей. Разветвление осуществляется в процессе



продолжение цепей – в реакциях



При этом отмечена важная роль реакции (4). В работе [15] указывается, что НВг оказывает ингибирующее влияние на горение водорода в смеси N₂ и N₂O ([N₂] : [N₂O] = 1 : 1), которое, однако, значительно ниже, чем при горении в воздухе. Авторы [15] объясняют это более низкими концентрациями радикала HO₂ в пламенах, в которых окислителем является закись азота.

Из проведенного выше анализа следует, что имеющиеся в литературе данные по концентрационным пределам распространения пламени в смесях, в которых окислителем является закись азота, достаточно немногочисленны. Фторированные углеводороды широко используются для пожаротушения и взрывопредупреждения. Создан нормативный документ СП 485.1311500.2020 «Системы противопожарной защиты. Установки пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования». Однако работы по оценке их эффективности выполнены только для окислительных сред, представляющих собой смеси азота и кислорода (см., например, работы [17, 18], в которых выполнен анализ исследований в этой области). В связи с этим настоящая работа посвящена экспериментальному определению концентрационных пределов распространения пламени в смесях вида горючее (метан, водород) – закись азота – фторированные углеводороды. Выбор для исследования фто-

рированных углеводородов вызван широким применением этих веществ как средств пожаротушения и взрывопреждения, безопасных с точки зрения разрушения озонового слоя атмосферы.

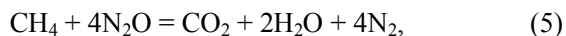
Методика эксперимента

Опыты проводили на установке «Вариант», описанной ранее [19, 20]. Данная установка и методика работы на ней соответствуют требованиям стандарта ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Данный стандарт соответствует общепринятым международным стандартам EN 1839 (2017) «Determination of the explosion limits and the limiting oxygen concentration (LOC) for flammable gases and vapors» и ASTM E681-09 (2015) «Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases)». Основу ее составляет реакционный сосуд сферической формы из нержавеющей стали объемом 4,2 дм³ (внутренний диаметр 20 см). Установка включает в себя также систему газоприготовления, обеспечивающую вакуумирование реакционного сосуда и подачу в него отдельных компонентов газовой смеси. Зажигание газовых смесей осуществляли электрической искрой с энергией около 2 Дж в центре реакционного сосуда. В качестве горючих газов использовали водород и метан, окислители – закись азота, флегматизаторов – трифторметан CHF₃, пентафторэтан C₂HF₅ и перфторбутан C₄F₁₀. Смеси готовили непосредственно в реакторе по парциальным давлениям следующим образом. В вакуумированный до остаточного давления не выше 0,5 кПа реакционный сосуд напускали требуемые количества газов до атмосферного давления и затем смесь оставляли в покое в течение времени не менее 5 мин, что, как было показано ранее [19, 20], является достаточным для качественного перемешивания. Давление в

реакционном сосуде в процессе распространения пламени регистрировали датчиком давления с постоянной времени 10⁻³ с. Сигнал с датчика подавали на аналого-цифровой преобразователь и далее на компьютер. Опыты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Принимали, что имеет место распространение пламени, если максимальное регистрируемое давление в реакционном сосуде после зажигания превышает 50 кПа. Для каждого значения предела проводили не менее 6 опытов. В соответствии с ГОСТ 12.1.044-2018 сходимость и воспроизводимость метода определения пределов составляют 0,5 и 1,0 % (об.) соответственно.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях метан – закись азота – трифторметан. Видно, что флегматизатор слабо влияет на нижний предел, верхний же предел достаточно равномерно снижается с увеличением содержания CHF₃. При этом флегматизирующая концентрация трифторметана существенно превышает соответствующее его содержание в точке флегматизации смеси CH₄ – (N₂ – O₂) – CHF₃ при концентрации кислорода в азотокислородной окислительной среде 25% (об.) [21]. На рис. 1 пунктиром представлена линия, отвечающая составам, стехиометрическим в отношении протекания реакции



т.е. смесям в точке флегматизации отвечают бедные составы.

На рис. 2, 3 приведены результаты определения концентрационных пределов распространения пламени в смесях CH₄ – N₂O – фторированный флегматизатор и H₂ – N₂O – фторированный флегматизатор.

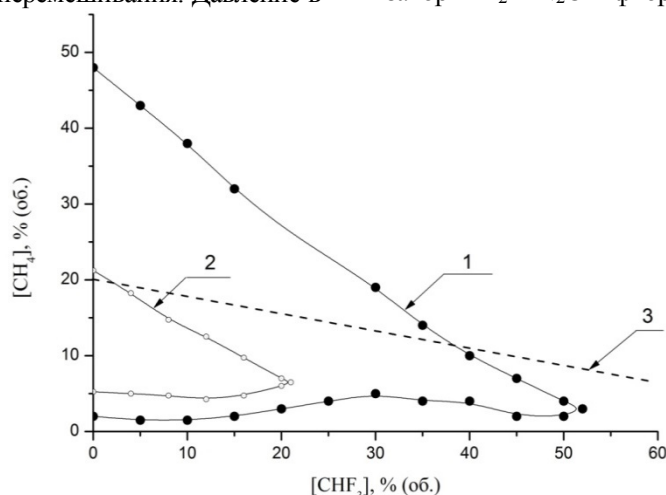


Рис. 1. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях CH₄ – N₂O – CHF₃ (1) и CH₄ – (25% O₂ – 75% N₂) – CHF₃ (2) (по данным [19]). Прямая (3) отвечает стехиометрическим смесям

Fig. 1. Flammability limits in mixtures of CH₄ – N₂O – CHF₃ (1) and CH₄ – (25% O₂ + 75% N₂) – CHF₃ (2) (on the data [19]). Straight line (3) corresponds to stoichiometric mixtures

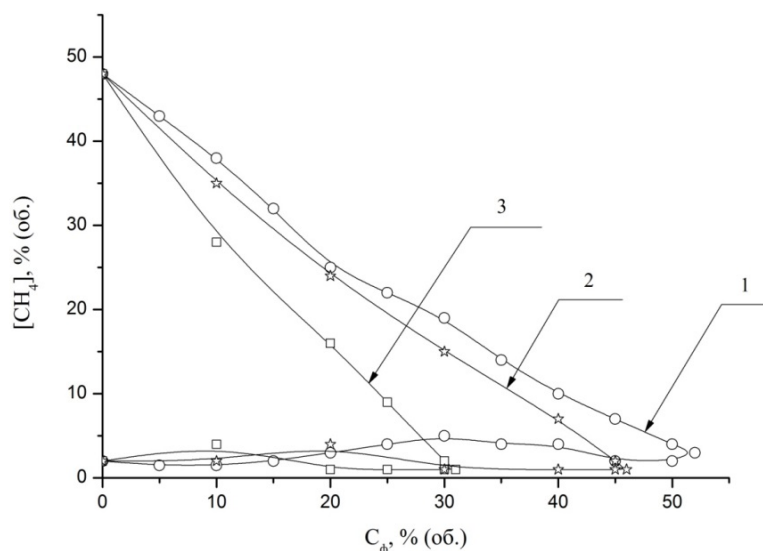


Рис. 2. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ – фторированный флегматизатор:
1 – CHF_3 , 2 – C_2HF_5 , 3 – C_4F_{10} . $C_{\text{ф}}$ – концентрация флегматизатора

Fig. 2. The flammability limits in mixtures $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ -fluorinated hydrocarbons:
1 – CHF_3 ; 2 – C_2HF_5 ; 3 – C_4F_{10} . C_{d} is a diluents concentration

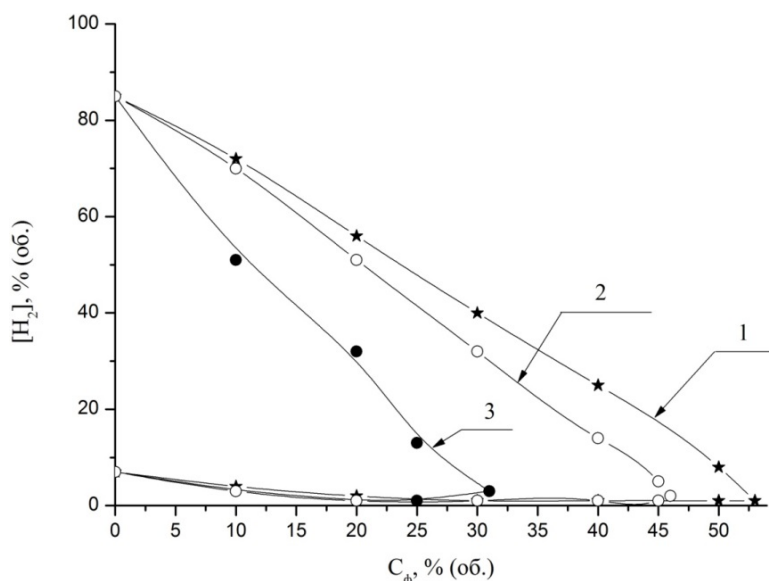


Рис. 3. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях $\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ – фторированный флегматизатор:
1 – CHF_3 , 2 – C_2HF_5 , 3 – C_4F_{10} . $C_{\text{ф}}$ – концентрация флегматизатора

Fig. 3. The flammability limits in mixtures $\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ -fluorinated hydrocarbons:
1 – CHF_3 ; 2 – C_2HF_5 ; 3 – C_4F_{10} . C_{d} is a diluents concentration

Обращает на себя внимание существенно более низкое (по сравнению с горением в воздухе) значение нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) – (2% (об.) по сравнению с 5% (об.)). Аналогичным образом величина верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) оказывается существенно выше, чем для случая горения в воздухе (48% (об.) по сравнению с 15% (об.)). Данный результат согласу-

ется с экспериментальными данными [1, 3], относящимися к горению различных углеводородов в заки- си азота, где также отмечены существенно более низкие величины НКПР и более высокие значения ВКПР по сравнению с горением в воздухе.

В табл. 1 представлены результаты эксперимен- тального определения составов газовых смесей в точках флегматизации (точка флегматизации отвечает мысу полуострова воспламенения). Здесь же

представлены результаты расчета коэффициента избытка горючего ϕ для указанных составов, выполненного по формуле

$$\phi = (C_{\text{г}}^0 / C_{\text{ок}}^0) / (C_{\text{г}} / C_{\text{ок}})_{\text{стех}},$$

где $(C_{\text{г}}^0 / C_{\text{ок}}^0)$ – значения концентраций горючего и окислителя в точках флегматизации, % (об.); $(C_{\text{г}} / C_{\text{ок}})_{\text{стех}}$ – отношение концентраций горючего $C_{\text{г}}$ и окислителя $C_{\text{ок}}$ в стехиометрической смеси.

Для горения метана в закиси азота стехиометрическая смесь соответствует протеканию реакции (5), для водорода – реакции



В табл. 2 для сравнения приведены аналогичные данные для случаев горения метана [21, 22] и водорода [23, 24] в окислительной среде, представляющей собой смесь азота и кислорода с содержанием O_2 25% (об.).

Таблица 1

Составы смесей горючий газ (CH_4 , H_2) – закись азота – фторированный углеводород (CHF_3 , C_2HF_5 , C_4F_{10}) в точках флегматизации

Горючий газ	Флегматизатор	Концентрации компонентов, % (об.)			Коэффициент избытка горючего ϕ
		Горючий газ	Флегматизатор	Окислитель	
CH_4	CHF_3	3,0	52,0	45,0	0,27
	C_2HF_5	1,0	46,0	53,0	0,075
	C_4F_{10}	1,0	30,0	69,0	0,058
H_2	CHF_3	1,0	53,0	46,0	0,022
	C_2HF_5	2,0	46,0	52,0	0,038
	C_4F_{10}	3,0	31,0	66,0	0,045

Таблица 2

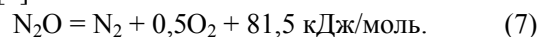
Составы смесей горючий газ (CH_4 , H_2) – окислитель (25% O_2 + 75% N_2) – фторированный углеводород (CHF_3 , C_2HF_5 , C_4F_{10}) в точках флегматизации

Горючий газ	Флегматизатор	Концентрации компонентов, % (об.)			Коэффициент избытка горючего ϕ
		Горючий газ	Флегматизатор	Окислитель	
CH_4	CHF_3	6,8	21,0	72,2	0,75
	C_2HF_5	6,0	20,0	74,0	0,65
	C_4F_{10}	8,0	12,7	79,3	0,81
H_2	CHF_3	15,0	25,5	59,5	0,50
	C_2HF_5	12,5	42,5	45,0	0,55
	C_4F_{10}	12,0	22,0	66,0	0,36

Из табл. 1, 2 видно, что значения коэффициента избытка горючего ϕ заметно более низкие при горении в закиси азота по сравнению со случаем горения в окислительной среде с содержанием O_2 до 25% (об.). Кроме того, минимальные флегматизирующие концентрации каждого из фторированных углеводородов при горении метана и водорода в закиси азота достаточно близки друг к другу, несмотря на то, что концентрационные области распространения пламени в смесях $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$ и $\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ (без флегматизаторов) существенно различаются (в случае водорода указанная концентрационная область оказывается значительно шире) (см. рис. 2, 3). В то же время флегматизирующие концентрации фторированных углеводородов при горении водорода и метана в окислительной среде с содержанием кислорода 25% (об.) различаются существенно. Окислительная среда, содержащая 25% (об.) O_2 , выбрана для сравнения в силу того, что в ней относительное содержание атомов кислорода (25%) выше, чем в воздухе, и при-

ближается к аналогичной величине для закиси азота (33%). Данными для горения в окислительной среде $\text{N}_2 - \text{O}_2$, содержащей 33% (об.) кислорода, авторы не располагают, поэтому сравнение делается со случаем содержания кислорода в окислительной среде 25% (об.). Следует при этом отметить, что при содержании O_2 менее 25% (об.) результаты качественно аналогичны отмеченным выше для азотокислородной среды [21–23].

Низкие значения концентраций горючих газов на нижних ветвях кривых флегматизации (см. рис. 1–3) могут быть качественно объяснены, на наш взгляд, протеканием экзотермического мономолекулярного распада закиси азота, наиболее существенного для бедных смесей и способного протекать во взрывном режиме [6]:



Для подтверждения важной роли мономолекулярного распада закиси азота при распространении пламени был проведен термодинамический

расчет состава продуктов сгорания на примере смесей $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{CHF}_3$, близких по составу к нижнему и верхнему концентрационным пределам распространения пламени при соответствующих содержаниях трифторметана. Результаты представлены в табл. 3. Помимо указанных в табл. 3 соединений в расчетах учитывали также такие продукты сгорания, как F_2 , CF_3 , CF_2 , CF , CHF , CHF_2 , CH_4 , CHF_3 , CF_4 , однако их равновесные концентрации оказались очень низкими, поэтому в табл. 3 они не приведены.

Как следует из данных, представленных в табл. 3, даже при горении бедных смесей в равновесном со-

ставе продуктов сгорания исходный окислитель (закись азота) практически отсутствует, что свидетельствует о важности процесса экзотермического распада закиси азота. Об этом же свидетельствуют результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения $T_{\text{ад}}$ для нижней ветви кривой флегматизации, которая находится в диапазоне от 1 800 до 2 200 К в зависимости от содержания флегматизатора (рис. 4). Здесь уместно отметить, что при сгорании бедной околопредельной смеси метана с воздухом, содержащей 5% (об.) CH_4 (а не 2% (об.), как в случае с закисью азота), величина $T_{\text{ад}}$ составляет около 1 500 К.

Таблица 3

Результаты расчетов равновесного состава продуктов сгорания смесей $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{CHF}_3$

Состав исходной смеси, % (об.)			Состав продуктов сгорания, % (об.)											
CH_4	N_2O	CHF_3	N_2	O_2	H_2O	CO_2	NO	COF_2	H_2	CO	F	H	O	N_2O
2,0	98,0	0	65,1	29,6	26,8	13,3	1,2	0	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
47,0	53,0	0	27,3	$<10^{-8}$	2,6	0,5	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0	45,9	23,7	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-13}$
4,0	71,0	25,0	46,6	6,2	13,5	1,6	0,2	17,5	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	14,4	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$
15,0	60,0	25,0	39,2	$<10^{-8}$	12,6	0,8	$9,6 \cdot 10^{-4}$	20,4	14,8	4,6	7,1	0,14	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$

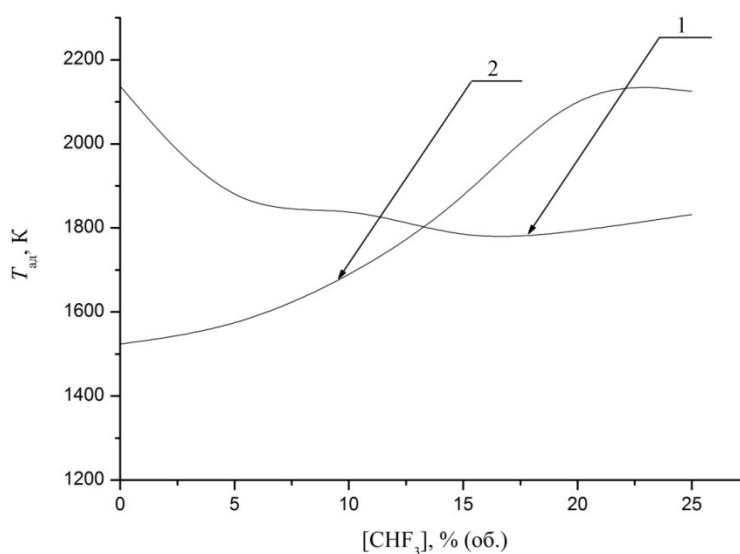
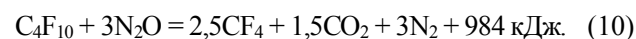
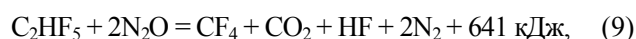
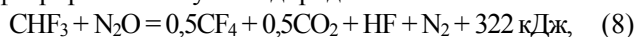


Рис. 4. Зависимость адиабатической температуры горения $T_{\text{ад}}$ околопредельных смесей $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{CHF}_3$ от содержания трифторметана для нижней (1) и верхней (2) ветвей кривой флегматизации

Fig. 4. Dependence of the adiabatic flame temperature $T_{\text{ад}}$ for the near-limit mixtures corresponding to the lower (1) and upper (2) branches of the flammability curve on the trifluoromethane content in the mixtures of $\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O} - \text{CHF}_3$

Кривые флегматизации фторированными углеводородами при горении в закиси азота характеризуются значительным снижением концентрации горючего газа с ростом содержания флегматизатора до величин, существенно меньших НКПР смесей без флегматизатора (см. рис. 1–3). Тем самым наблюдается промотирующее действие фторированных углеводородов по отношению к бедным смесям горючий

газ (CH_4 , H_2) – закись азота. Одним из возможных объяснений этого эффекта может быть протекание следующих экзотермических процессов с участием фторированных углеводородов:



Безусловно, превращение фторированных углеводородов во фронте пламени является сложным процессом, включающим в себя множество элементарных реакций, тем не менее реакции (8)–(10) демонстрируют возможность существенного тепловыделения в процессах с участием фторированных углеводородов и закиси азота.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, коэффициенты избытка горючего в этих точках имеют очень низкие значения. Одним из возможных объяснений данной особенности может быть предположение о том, что реализуются процессы горения смесей фторированных углеводородов с закисью азота, в которых фторированные углеводороды являются горючими веществами. Однако горение этих смесей невозможно без небольших добавок газов, в состав молекул которых входят атомы водорода, подобно тому, как горение оксида углерода также невозможно без указанных добавок (см., например, [25]). Наличие водородсодержащих добавок необходимо для реализации процессов (1)–(4), обуславливающих разветвление и продолжение цепей в соответствии с представлениями работы [14] о механизме распространения пламени в смесях, окислителем в которых является закись азота.

Достаточно большие значения тепловых эффектов реакций фторированных углеводородов с закисью азота (реакции (8)–(10)) даже при малых содержаниях водорода и метана на нижних ветвях кривых флегматизации обуславливают адиабатиче-

ские температуры, типичные для горения органических соединений в воздухе (см. рис. 4).

Выводы

Экспериментально определены концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючий газ (метан, водород) – закись азота – фторированный углеводород (трифторметан, пентафторэтан, перфторбутан). Обнаружены существенно более низкие по сравнению с горением в воздухе значения нижних концентрационных пределов распространения пламени и заметно более высокие величины верхних концентрационных пределов. Составы смесей в точках флегматизации характеризуются очень низкими значениями коэффициента избытка горючего ϕ (в большинстве случаев $\phi < 0,1$), в то время как для случая горения в воздухе и азотокислородной окислительной среде с содержанием O_2 25% (об.) величины ϕ , как правило, превышают 0,5. Установлено, что флегматизирующие концентрации фторированных углеводородов при горении метана и водорода в закиси азота очень близки друг к другу в отличие от горения в окислительных средах, состоящих из азота и кислорода. Отмечено, что эффективность фторированных углеводородов при горении в закиси азота значительно ниже, чем в случае горения в азотокислородной окислительной среде с концентрацией O_2 до 25% (об.). Данный результат следует учитывать при проектировании систем пожаротушения и взрывопреупреждения в случае технологических сред с наличием закиси азота.

Список источников

1. Брандт Б.Б., Матов Л.А., Розловский А.И., Хайлов В.С. Взрывоопасность смесей окислов азота с горючими газами и парами // Химическая промышленность. 1960. № 5. С. 419–425.
2. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник / под ред. А.Н. Баратова и А.Я. Корольченко. М.: Химия, 1990. Т. 1, 2.
3. Брандт Б.Б., Розловский А.И., Стрижевский И.И., Хайлов В.С. Взрывоопасность смесей окислов азота с горючими газами и парами // Химическая промышленность. 1965. № 4. С. 279–284.
4. Zabetakis M.G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors // Bulletin 627. Bureau of Mines. 1965. 121 p.
5. Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Ильин А.Б., Малкин В.Л. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючее–разбавитель–закись азота // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 48–51.
6. Скачков Г.И. Кинетическое моделирование непротитированного и протитированного воспламенения горючих газов: дис. ... д-ра хим. наук. М.: Институт химической физики АН СССР, 1984. 316 с.
7. Борисов А.А., Заманский В.М., Скачков Г.И. Кинетика и механизм взаимодействия водорода с закисью азота // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, № 1. С. 38–46.
8. Бунев В.А. О механизме протитирования и ингибирования окисления богатых воздушных смесей водорода оксидами азота NO и NO₂ при адиабатическом самовоспламенении // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47, № 1. С. 22–29.
9. Koshiba Y., Takigawa T., Matsuoka Y., Ohtani H. Explosion characteristics of flammable organic vapors in nitrous oxide atmosphere // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 183 (1–3). P. 746.
10. Mevel R., Lafosse F., Chaumeix N., Dupre G., Paillard C.E. Spherical expanding flames in H₂–N₂O–Ar mixtures: flame speed measurements and kinetic modeling // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34 (21). P. 9007.
11. Dean A.M., Johnson R.L. Shock tube studies of the N₂O/CH₄/CO/Ar and N₂O/C₂H₆/CO/Ar systems // Combustion and Flame. 1980. V. 37 (2). P. 109–123.
12. Smith M.Y. The effect of nitric oxide on the recombination of H atoms in fuel-rich propane – oxygen – nitrogen flames // Combustion and Flame. 1972. V. 18 (2). P. 293–295.
13. Mainiero R.J., Vanpee M. Reaction mechanisms in hydrogen-nitric oxide flames // Combustion Science and Technology. 1980. V. 22 (3/4). P. 171–183.

14. Balakhnine V.P., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. Reaction mechanism and rate constants in lean hydrogen-nitrous oxide flames // *Combustion and Flame*. 1977. V. 28 (2). P. 165–173.
15. Day M.J., Stamp D.V., Thompson K., Dixon-Lewis G. Inhibition of hydrogen-air and hydrogen-nitrous oxide flames by halogen compounds // *Proceedings of the 13th Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh : The Combustion Institute, 1971. P. 705–712.
16. Лордкипанидзе Д.Н., Азатян В.В., Дзоценидзе З.Г., Мусеридзе М.Д. Влияние двуокиси азота на первый предел воспламенения водородно-кислородных смесей // *Физика горения и взрыва*. 1979. Т. 15, № 1. С. 73.
17. Шебеко А.Ю., Шебеко Ю.Н., Голов Н.В., Зубань А.В., Азатян В.В. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на горение околостехиометрических смесей вида горючее – окислительная среда – фторированный углеводород // *Химическая физика*. 2016. Т. 35, № 11. С. 62–67.
18. Shebeko A.Yu., Shebeko Yu.N., Golov N.V., Zuban A.V., Yarkin A.A. Characteristics of a combustion of near stoichiometric gaseous mixtures of flammable gas – Oxidizer – Fluorinated hydrocarbon at various oxygen concentrations in the oxidizer // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017. V. 46. P. 195–199.
19. Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Цариченко С.Г. и др. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения водородсодержащих смесей // *Физика горения и взрыва*. 1989. Т. 25, № 1. С. 32.
20. Shebeko Yu.N., Tsarichenko S.G., Korolchenko A.Ya. Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures // *Combustion and Flame*. 1995. V. 102 (4). P. 427–437.
21. Азатян В.В., Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю., Навценя В.Ю. О промотировании и ингибировании фторированными углеводородами горения метана в окислительных средах с различным содержанием кислорода // *Химическая физика*. 2010. Т. 29, № 9. С. 42–51.
22. Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Azatyan V.V., Navzenya V.Yu. On Inhibition and Promotion of Methane Combustion by Fluorinated Hydrocarbons in Oxidizers with Different Oxygen Content // *Proceedings of the 6th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. University of Leeds, 2010. P. 621.
23. Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю., Навценя В.Ю., Томилин А.В., Азатян В.В. Влияние содержания кислорода в окислительной среде на эффективность ингибирования горения водорода // *Пожарная безопасность*. 2006. № 4. С. 65.
24. Azatyan V.V., Shebeko Yu.N., Shebeko A.Yu., Navzenya V.Yu., Tomilin A.V. An influence of oxygen content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on a hydrogen flame // *Proceedings of the 6th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions*. V. 2. Halifax : Dalhousie University, 2006. P. 418.
25. Зельдович Я.Б., Воеводский В.В. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. Алма-Ата : Казахский университет, 2004. 210 с.

References

1. Brandt, B.B., Matov, L.A., Rozlovskiy, A.I. & Khaylov, V.S. (1960) Vzryvoopasnost smesey okislov azota s goryuchimi gazami i parami [Explosion hazard of mixtures of nitric oxides with flammable gases and vapors]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical industry*. 5. pp. 419–425.
2. Baratov, A.N. & Korolchenko, A.Ya. (Eds.) (1990) *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya* [Fire hazard of substances and materials and tools for their fire extinguishing]. Reference book. Moscow, Khimia, 1990. Vol. 1, 2
3. Brandt, B.B., Rozlovskiy, A.I., Strizhevskiy, I.I. & Khaylov, V.S. (1965) Vzryvoopasnost smesey okislov azota s goryuchimi gazami i parami [Explosion hazard of mixtures of nitric oxides with flammable gases and vapors]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical industry*. 4. pp. 279–284.
4. Zabetakis, M.G. (1965) Flammability characteristics of combustible gases and vapors. *Bulletin 627. Bureau of Mines*.
5. Shebeko, Yu.N., Korolchenko, A.Ya., Ilin, A.B. & Malkin, V.L. (1988) Kontsentratsionnye predelyrasprostraneniya plameni v smesyakh goryuchee-razbavitel-zakis azota [Flammability limits in mixtures of fuel – diluent – nitrous oxide]. *Fizika gorennya i vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 24(3). pp. 48–51.
6. Skachkov, G.I. (2004) *Kinetical modeling of ignition of flammable gases*. Doctor of technical sciences thesis. Moscow.
7. Borisov, A.A., Zamansky, V.M. & Skachkov, G.I. (1978) Kinetika i mekhanizm vzaimodeystviya vodoroda s zakisyu azota [Kinetics and mechanism of interaction of hydrogen and nitrous oxide]. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*. 19(1). pp. 38–46.
8. Bunev, V.A. (2011) O mekhanizme promotirovaniya i ingibirovaniya okisleniya bogatykh vozdushnykh smesey vodoroda oksidami azota NO i NO₂ pri adiabaticheskom samovosplamenenii [On the mechanism of promotion and inhibition of oxidation of rich air mixtures of hydrogen by nitrogen oxides NO and NO₂ during adiabatic self-ignition]. *Fizika gorennya i vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 47(1). pp. 22–29.
9. Koshiha, Y., Takigawa, T., Matsuoka, Y. & Ohtani, H. (2010) Explosion characteristics of flammable organic vapors in nitrous oxide atmosphere. *Journal of Hazardous Materials*. 183(1-3). P. 746.
10. Mevel, R., Lafosse, F., Chaumeix, N., Dupre, G. & Paillard, C.E. (2009) Spherical expanding flames in H₂–N₂O–Ar mixtures: flame speed measurements and kinetic modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(21). P. 9007.
11. Dean, A.M. & Johnson, R.L. (1980) Shock tube studies of the N₂O/CH₄/CO/Ar and N₂O/C₂H₆/CO/Ar systems. *Combustion and Flame*. 37(2). pp. 109–123.
12. Smith, M.Y. (1972) The effect of nitric oxide on the recombination of H atoms in fuel- rich propane – oxygen – nitrogen flames. *Combustion and Flame*. 18(2). pp. 293–295.
13. Mainiero, R.J. & Vanpee, M. (1980) Reaction mechanisms in hydrogen-nitric oxide flames. *Combustion Science and Technology*. 22(3/4). pp. 171–183.
14. Balakhnine, V.P., Vandooren, J. & Van Tiggelen, P.J. (1977) Reaction mechanism and rate constants in lean hydrogen-nitrous oxide flames. *Combustion and Flame*. 28(2). pp. 165–173.
15. Day, M.J., Stamp, D.V., Thompson, K. & Dixon-Lewis, G. (1971) Inhibition of hydrogen-air and hydrogen-nitrous oxide flames by halogen compounds. In: *Proceedings of the 13th Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh, The Combustion Institute. pp. 705–712.

16. Lordkipanidze, D.N., Azatyan, V.V., Dzotsenidze, Z.G. & Museridze, M.D. (1979) Vliyanie dvoukisi azota na pervyy predel vosplamneniivodorodno-kislorodnykh smesey [The effect of nitrogen dioxide on the first limit of ignition of hydrogen-oxygen mixtures]. *Fizika goreniya i vzryva - Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 15(1). P. 73.
17. Shebeko, A.Yu., Shebeko, Yu.N., Golov, N.V., Zuban, A.V. & Azatyan, V.V. (2016) Vliyanie sodержaniya kisloroda v okislitel'noy srede na gorenie okolostekhiometricheskikh smesey vida goryuchee – okislitel'naya sreda – ftorirovanny uglevodorod [The effect of oxygen content in the oxidizing medium on the combustion of near-stoichiometric mixtures of the type fuel – oxidizing medium - fluorinated hydrocarbon combustion]. *Khimicheskaya fizika – Russian Journal of Physical Chemistry*. 35(11). pp. 62 – 67.
18. Shebeko, A.Yu., Shebeko, Yu.N., Golov, N.V., Zuban, A.V. & Yarkin, A.A. (2017) Characteristics of a combustion of near stoichiometric gaseous mixtures of flammable gas - Oxidizer - Fluorinated hydrocarbon at various oxygen concentrations in the oxidizer. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 46. pp. 195–199.
19. Shebeko, Yu.N., Korolchenko, A.Ya. & Tsarichenko, S.G. (1989) Vliyanie nachalnogo davleniya i temperatury na kharakteristiki goreniya vodorodsoderzhashchikh smesey [An influence of an initial pressure and temperature on combustion characteristics of gaseous mixtures]. *Fizika goreniya i vzryva - Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 25(1). pp. 32–36.
20. Shebeko, Yu.N., Tsarichenko, S.G. & Korolchenko, A.Ya. (1995) Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures. *Combustion and Flame*. 102(4). pp. 427–437.
21. Azatyan, V.V., Shebeko, Yu.N., Shebeko, A.Yu. & Navtsenya, V.Yu. (2010) O promotirovani i ingibirovani ftorirovannyimi uglevodorodami goreniya metana v okislitel'nykh sredakh s razlichnym sodержaniem kisloroda [On the promotion and inhibition of methane combustion by fluorinated hydrocarbons in oxidizing media with different oxygen content] *Khimicheskaya fizika – Russian Journal of Physical Chemistry*. 29(9). pp. 42–51.
22. Shebeko, Yu.N., Shebeko, A.Yu., Azatyan, V.V. & Navzenya, V.Yu. (2010) On Inhibition and Promotion of Methane Combustion by Fluorinated Hydrocarbons in Oxidizers with Different Oxygen Content. In: *Proceedings of the 6th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. University of Leeds.
23. Shebeko, Yu.N., Shebeko, A.Yu., Navtsenya, V.Yu., Tomilin, A.V. & Azatyan, V.V. (2006) Vliyanie sodержaniya kisloroda v okislitel'noy srede na effektivnost ingibirovaniya goreniya vodoroda [Influence of oxygen content in the oxidizing medium on the efficiency of inhibition of hydrogen combustion]. *Pozharnaya bezopasnost – Fire Safety*. 4. P. 65.
24. Azatyan, V.V., Shebeko, Yu.N., Shebeko, A.Yu., Navzenya, V.Yu. & Tomilin, A.V. (2006) An influence of oxygen content in an oxidizing atmosphere on inhibitive action of fluorinated agents on a hydrogen flame. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions*. Vol. 2. Halifax : Dalhouse University.
25. Zeldovich, Ya.B. & Voevodskiy, V.V. (2004) *Teplovoy vzryv i rasprostranenie plameni v gazakh*. [Thermal explosion and a flame propagation in gases]. Alma-Ata.

Информация об авторах:

Шебеко Алексей Юрьевич – доктор технических наук, начальник отдела Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России (Балашиха, Россия). E-mail: ay_shebeko@mail.ru; Researcher ID: G-1975-2016; Author ID: 14627996600; ORCID: 0000-0002-5771-2127.

Шебеко Юрий Николаевич – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России (Балашиха, Россия). E-mail: yn_shebeko@mail.ru; Author ID: 7006511704; ORCID: 0000-0003-1916-2547.

Зубань Андрей Владимирович – кандидат технических наук, начальник отдела Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны МЧС России (Балашиха, Россия). E-mail: avzuban@mail.ru; Researcher ID: AAB-9575-2019; Author ID: 55847911600; ORCID: 0000-0002-7799-2058.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Shebeko Aleksey Yu., Dr.Sc. (Engineering), head of department, All Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (Balashikha, Russian Federation). E-mail: ay_shebeko@mail.ru; Researcher ID: G-1975-2016; Author ID: 14627996600; ORCID: 0000-0002-5771-2127.

Shebeko Yuriy N., Dr.Sc. (Engineering), professor, chief researcher, All Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (Balashikha, Russian Federation). E-mail: yn_shebeko@mail.ru; Author ID: 7006511704; ORCID: 0000-0003-1916-2547.

Zuban Andrey V., Cand.Sc. (Engineering), head of department, All Russian Research Institute for Fire Protection of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters (Balashikha, Russian Federation). E-mail: avzuban@mail.ru; Researcher ID: AAB-9575-2019; Author ID: 55847911600; ORCID: 0000-0002-7799-2058.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.11.2022; одобрена после рецензирования 16.12.2022; принята к публикации 23.01.2023

The article was submitted 30.11.2022; approved after reviewing 16.12.2022; accepted for publication 23.01.2023