

М. А. ГРОХОТОВ, адъюнкт факультета подготовки научно-педагогических кадров, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; e-mail: migrokhotov@yandex.ru)

И. Р. БЕГИШЕВ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры процессов горения, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

А. А. КОМАРОВ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры гидравлики и водных ресурсов, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

А. К. БЕЛИКОВ, канд. техн. наук, доцент кафедры процессов горения, Академия ГПС МЧС России (Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4)

УДК 614.841.41

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА С ХЛОРОМ

Представлен метод расчета показателей пожаровзрывоопасности газовых смесей, базирующийся на уравнении теплопроводности и учитывающий кинетику и механизм химического взаимодействия. Показано, что данный метод, апробированный на газовых смесях метана и его хлорпроизводных с хлором, позволяет определять для них сразу несколько показателей пожаровзрывоопасности. Для смесей хлора с метаном, хлорметаном и дихлорметаном определены концентрационные пределы фотовоспламенения и критические интенсивности УФ-излучения. Рассчитаны температура самовоспламенения смеси метана с хлором и минимальная флегматизирующая концентрация четыреххлористого углерода в смеси хлорметана и хлора. Показано, что расчетные значения параметров в основном хорошо согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: модель фотовоспламенения; хлорирование углеводородов; пожарная безопасность; пожаровзрывоопасность метана; пожаровзрывоопасность хлорметана; пожаровзрывоопасность дихлорметана.

DOI: 10.18322/PVB.2018.27.02-03.27-36

Введение

Мероприятия по обеспечению пожарной безопасности промышленного объекта, на котором обращаются горючие вещества, базируются на расчетах, в которых используются показатели пожарной опасности (ППО), такие как концентрационные пределы распространения пламени, температура самовоспламенения, минимальная энергия зажигания, скорость распространения пламени, минимальная флегматизирующая концентрация негорючего газа или ингибитора и др. Для многих горючих веществ они экспериментально установлены и приведены в справочной литературе [1]. Большой массив экспериментальных данных позволил разработать расчетные методы определения ППО по эмпирическим формулам, учитывающим элементный состав горючего и в некоторых случаях структуру его молекулы [2–12]. Эти формулы дают возможность определять с различной степенью точности численные значения ППО для горючих веществ, для которых они неизвестны. Как правило, большая сходимость результатов расчета и эксперимента наблюдается в пределах гомо-

логического ряда. Дальнейшее развитие расчетных методов, по-видимому, должно учитывать данные по кинетике и механизму химического взаимодействия горючего с окислителем, что, по сути, и определяет способность вещества к воспламенению и горению.

Цель настоящей работы — показать возможность расчета показателей пожаровзрывоопасности горючих газовых смесей с помощью модели теплового воспламенения, базирующейся на уравнении теплопроводности и кинетике радикально-цепного химического взаимодействия.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- разработать математическую модель, описывающую изменение температуры в системе при протекании в ней газофазной радикально-цепной реакции, для определения параметров пожаровзрывоопасности горючей газовой смеси;
- сравнить результаты расчетов показателей пожаровзрывоопасности, выполненных с помощью математической модели, с их значениями, полученными экспериментально.

Метод исследования

Возможность увязать показатели пожарной опасности с химической кинетикой процесса продемонстрируем на примере смесей хлора с метаном и с его хлорпроизводными (хлорметаном и дихлорметаном). Такие взрывоопасные смеси могут образовываться при термическом или фотохимическом хлорировании метана, хлорметана или дихлорметана в химическом реакторе. Для смесей, содержащих в качестве окислителя хлор, расчетные методы определения параметров пожаровзрывоопасности не разработаны. Реакция хлорирования, так же как и реакция окисления, является радикально-цепной, однако цепи в ней либо не разветвлены, либо разветвлены очень слабо. Начальными активными центрами реакции в таких смесях являются атомы хлора, образующиеся в результате диссоциации молекул хлора, в которых химическая связь слабее, чем связи в метане и в его хлорпроизводных. Диссоциация молекулы хлора может происходить при нагреве и в результате действия УФ-излучения. При невысоких температурах ($T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) скорость термического инициирования слишком низка и воспламенение смеси может происходить только благодаря действию УФ-излучения. Так, при действии УФ-излучения, комнатной температуре и атмосферном давлении происходит воспламенение смесей хлора с метаном, хлорметаном и дихлорметаном. В работах [13–16] были установлены критические параметры фотовоспламенения: критическая интенсивность УФ-излучения, концентрационные пределы фотовоспламенения, а также минимальная флегматизирующая концентрация хлороформа и четыреххлористого углерода в смеси хлорметана и хлора. Эксперименты проводили в стальном цилиндрическом реакционном сосуде. Смесь через кварцевое стекло, установленное в торце сосуда, облучали УФ-светом. О воспламенении смеси судили по зависимости температуры реакционной смеси, регистрируемой микротермопарами, от времени.

Теоретически условия, при которых происходит воспламенение, можно установить с помощью модели фототеплового воспламенения, базирующейся на уравнении теплопроводности с источником тепла в виде экзотермической реакции:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) + \frac{q(1-\eta)}{c\rho}, \quad (1)$$

где T — термодинамическая температура;

τ — время;

λ, c, ρ — коэффициент теплопроводности, молярная теплоемкость и плотность реакционной смеси;

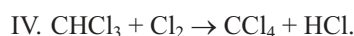
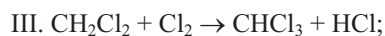
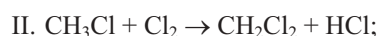
x, r — координаты точки в цилиндрическом реакционном сосуде;

q — скорость тепловыделения;

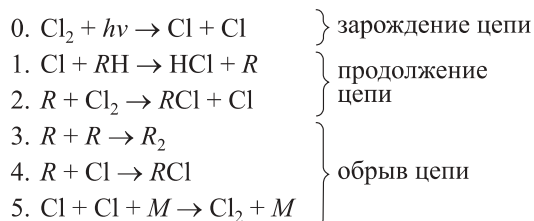
η — коэффициент теплопотерь.

При известной скорости тепловыделения уравнение (1) позволяет находить изменение температуры реагирующей смеси во времени в любой точке реакционного сосуда и по этой зависимости судить, при каких условиях смесь будет воспламеняться.

Реакция хлорирования метана протекает в четыре (I–IV) последовательные стадии замещения атомов водорода на хлор, каждая из которых протекает с участием атомов и радикалов и образованием продуктов: хлорметана (CH_3Cl), дихлорметана (CH_2Cl_2), хлороформа (CHCl_3), тетрахлорметана (CCl_4) и хлористого водорода (HCl):



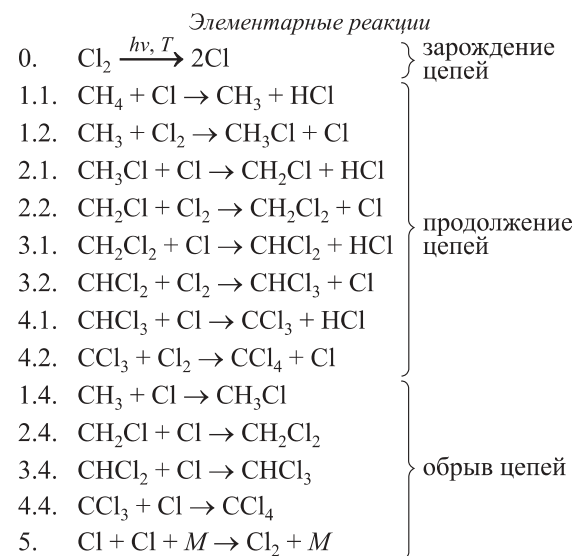
Механизм каждой из стадий можно представить в общем виде с элементарными реакциями продолжения и обрыва цепей:



где R — метильный или хлорметильный радикал;

M — третья частица (любая).

Обрыв цепей в таких системах преимущественно перекрестный, так как в широком диапазоне изменения концентраций реагирующих веществ скорость реакции 4 выше, чем реакций 3 и 5. Поэтому для упрощения расчетов исключим из рассмотрения квадратичные обрывы цепей при рекомбинации метильных и хлорметильных радикалов (реакция 3). Тогда общая схема механизма химической реакции будет выглядеть следующим образом:



Анализируя вышеприведенный механизм и используя принцип квазистационарности концентраций активных частиц, а также равенство скоростей реакций продолжения цепи на каждой стадии, получим уравнение для концентрации атомов хлора:

$$[Cl] = \left\{ W_i [Cl_2] \left(\frac{k_{11} k_{14}}{k_{12}} [CH_4] + \frac{k_{21} k_{24}}{k_{22}} [CH_3 Cl] + \frac{k_{31} k_{34}}{k_{32}} [CH_2 Cl_2] + \frac{k_{41} k_{44}}{k_{42}} [CHCl_3] + k_5 [M] \right)^{-1} \right\}^{0,5} \quad (2)$$

где W_i — скорость инициирования (скорость образования атомов хлора), моль/(м³·с);
[...] — концентрация вещества, моль/м³;
 k_i — константа скорости протекания соответствующей стадии, м³/(моль·с).

Тогда уравнение скорости протекания каждой последовательной стадии хлорирования будет иметь вид:

$$W_I = \frac{d[CH_3 Cl]}{d\tau} = k_{11} [CH_4] [Cl]; \quad (3)$$

$$W_{II} = \frac{d[CH_2 Cl_2]}{d\tau} = k_{21} [CH_3 Cl] [Cl]; \quad (4)$$

$$W_{III} = \frac{d[CHCl_3]}{d\tau} = k_{31} [CH_2 Cl_2] [Cl]; \quad (5)$$

$$W_{IV} = \frac{d[CCl_4]}{d\tau} = k_{41} [CHCl_3] [Cl], \quad (6)$$

а общая скорость тепловыделения q будет определяться как

$$q = W_I Q_I + W_{II} Q_{II} + W_{III} Q_{III} + W_{IV} Q_{IV}, \quad (7)$$

где $Q_I, Q_{II}, Q_{III}, Q_{IV}$ — тепловые эффекты стадий, рассчитанные по закону Гесса.

Скорость инициирования химической реакции в рассматриваемом случае имеет две составляющие — фотохимическую W_i^{Φ} и термическую W_i^T :

$$W_i = W_i^{\Phi} + W_i^T.$$

Фотохимическая диссоциация происходит при поглощении молекулой хлора кванта электромагнитного излучения, при этом ее скорость уменьшается по мере прохождения излучением реакционной среды в результате его поглощения молекулярным хлором и рассеяния светового потока:

$$W_i^{\Phi} = 2\varepsilon [Cl_2] I_0 K_{oc} \exp(-\varepsilon [Cl_2] x), \quad (8)$$

где ε — коэффициент поглощения излучения хлором, м²/моль;

I_0 — интенсивность излучения на входе в реакционную смесь; экспериментально получено $I_0 = 3,26 \cdot 10^{-3}$ моль/(м²·с);

K_{oc} — ослабление светового потока за счет рассеяния; экспериментально установлено в непоглощающей среде $K_{oc} = I_0 \exp(-10,59x)$;

x — расстояние, пройденное излучением в реакционном сосуде, м; изменяется от 0 до L .

Термическая диссоциация молекул хлора происходит при столкновении их с любой молекулой, имеющей избыток энергии, при этом ее скорость экспоненциально возрастает с повышением температуры:

$$W_i^T = 2k_T \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) [M] [Cl_2], \quad (9)$$

где k_T — константа скорости термической диссоциации, моль/(м³·с);

E_T — энергия активации, Дж/моль;

R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$[M]$ — общая концентрация молекул в смеси, моль/м³.

В общем случае скорость инициирования будет определяться как

$$W_i = 2\varepsilon [Cl_2] I_0 K_{oc} \exp(-\varepsilon [Cl_2] x) + 2k_T \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right) [M] [Cl_2]. \quad (10)$$

Анализ фотохимической и термической составляющих скорости инициирования позволяет заключить, что при $I_0 = 3,26 \cdot 10^{-3}$ моль/(м²·с) и температуре смеси менее 500 °С $W_i^T \ll W_i^{\Phi}$ и реакция будет протекать как фотохимическая с постоянной скоростью инициирования $W_i = W_i^{\Phi}$, а взрыв в системе будет развиваться как чисто тепловой, вызванный разбалансированием скорости тепловыделения и теплоотвода. При повышении температуры смеси до 900 К и дальнейшем ее росте скорость инициирования будет определяться в основном уже термической диссоциацией, которая экспоненциально увеличивается с повышением температуры. С этого момента в реакционной смеси будет происходить прогрессирующий рост числа активных частиц, и развивающийся в системе взрыв станет цепно-тепловым.

При решении уравнения теплопроводности значения коэффициента теплопроводности и теплоемкости рассчитывали для исходного состава смеси, а в ходе химического превращения учитывали их изменение только в зависимости от температуры.

Коэффициент теплопотерь η в соответствии с законом Стефана–Больцмана принимали пропорциональным T^4 и находили его значение, основываясь на величине температуры горения и доле теплопотерь, приведенных в работе А. И. Розловского [17]. Оно составило $\eta = 1,9 \cdot 10^{-14} T^4$.

Локальное изменение плотности смеси при ее разогреве в замкнутом объеме учитывали введением множителя T_v/T_i для концентрации каждого компонента реагирующей смеси. Здесь T_v — средне-объемная температура смеси в сосуде; T_i — темпе-

ратура в рассматриваемой точке. Температуру стенок сосуда принимали постоянной, равной T_0 .

Решение дифференциального уравнения теплопроводности проводили численным методом с использованием конечных разностей с равномерной сеткой и явной конечно-разностной схемы. Шаг интегрирования по временной координате выбирали из условия устойчивости [18]:

$$\Delta\tau < \frac{\rho c \Delta h^2}{2\lambda}, \quad (11)$$

где Δh — шаг по координате.

На каждом временном шаге, имея в качестве исходных данных концентрацию хлора и температуру в каждой рассматриваемой точке, по уравнению (10) устанавливали значение скорости инициирования. Потом из уравнения (2) определяли концентрацию атомов хлора в каждой точке $[Cl]_{i,j}$ и, подставляя их значения в уравнения (3)–(6), определяли скорость протекания каждой последовательной стадии хлорирования. Приращение концентрации образовавшихся веществ за время $\Delta\tau$ ($\Delta[CH_3Cl]_{i,j}$, $\Delta[CH_2Cl_2]_{i,j}$, $\Delta[CHCl_3]_{i,j}$, $\Delta[CCl_4]_{i,j}$), и концентрации компонентов реакционной смеси для следующего шага рассчитывали так:

$$[CH_4]_{i,j} = [CH_4]_{i,j} - \Delta[CH_3Cl]_{i,j};$$

$$[CH_3Cl]_{i,j} = [CHCl_3]_{i,j} + \Delta[CH_3Cl]_{i,j} - \Delta[CH_2Cl_2]_{i,j};$$

$$[CH_2Cl_2]_{i,j} = [CH_2Cl_2]_{i,j} + \Delta[CH_2Cl_2]_{i,j} - \Delta[CH_3Cl]_{i,j};$$

$$[CHCl_3]_{i,j} = [CHCl_3]_{i,j} + \Delta[CHCl_3]_{i,j} - \Delta[CH_2Cl_2]_{i,j};$$

$$[CCl_4]_{i,j} = [CCl_4]_{i,j} + \Delta[CCl_4]_{i,j};$$

$$[Cl_2]_{i,j} = [Cl_2]_{i,j} - \Delta[CH_3Cl]_{i,j} - \Delta[CH_2Cl_2]_{i,j} - \Delta[CHCl_3]_{i,j} - \Delta[CCl_4]_{i,j}.$$

Скорость тепловыделения рассчитывали по уравнению (7), в котором

$$W_I = \Delta[CH_3Cl]_{i,j}/\Delta\tau; \quad W_{II} = \Delta[CH_2Cl_2]_{i,j}/\Delta\tau;$$

$$W_{III} = \Delta[CHCl_3]_{i,j}/\Delta\tau; \quad W_{IV} = \Delta[CCl_4]_{i,j}/\Delta\tau.$$

Решая уравнения теплопроводности, получали температурные поля в реакционном сосуде на различные моменты времени. При решении задачи использовали систему MATLAB и программу для компьютерного счета [19].

Результаты

На рис. 1 приведены температурные поля, показывающие процесс развития воспламенения смеси в цилиндрическом сосуде радиусом $1,8 \cdot 10^{-2}$ м и длиной $4,0 \cdot 10^{-2}$ м.

При действии УФ-света смесь начинает разогреваться вблизи кварцевого стекла (см. рис. 1, а), а затем при достижении определенной температуры про-

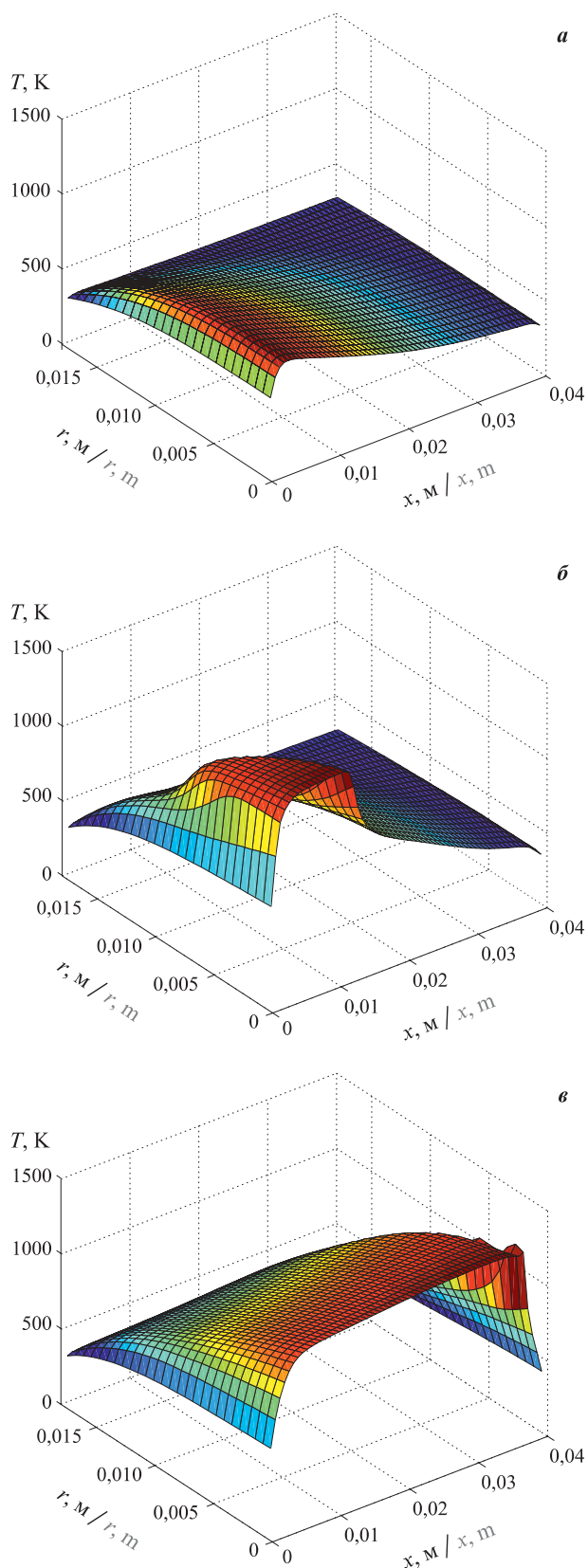


Рис. 1. Температурное поле в смеси $0,35CH_4 + 0,65Cl_2$ на различные моменты времени от начала облучения УФ-светом максимальной интенсивности: а — 0,209 с; б — 0,293 с; в — 0,460 с

Fig. 1. Temperature profile in mix $0.35CH_4 + 0.65Cl_2$ on various instants from the beginning of radiation by UF-light of the maximal intensity: а — 0.209 s; б — 0.293 s; в — 0.460 s

исходит ее воспламенение (см. рис. 1,б) и последующее распространение пламени в глубь сосуда (см. рис. 1,в).

На рис. 2 представлены кривые, показывающие изменение температуры смеси метана и хлора в центре реакционного сосуда в зависимости от времени. Как видно из графиков, снижение интенсивности облучения приводит к уменьшению скорости тепловыделения и температуры максимального разогрева. При интенсивности $I = 0,1I_0$ (кривая 4) максимальный разогрев $T_{\max} < T_{\text{кр}}$ (где $T_{\text{кр}}$ — температура, при которой смесь не воспламеняется), поэтому смесь не воспламеняется.

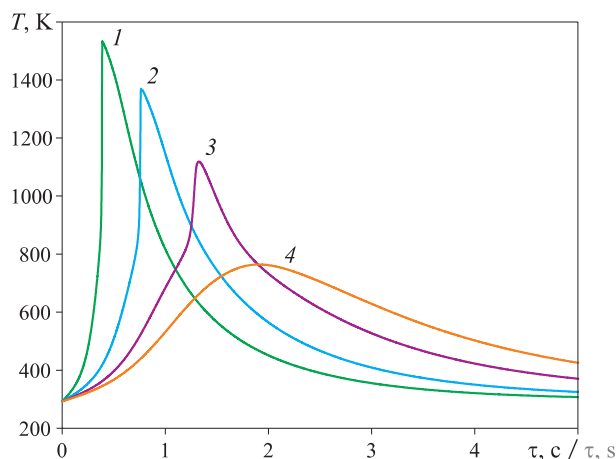


Рис. 2. Изменение температуры в смеси $0,2\text{CH}_4 + 0,8\text{Cl}_2$ при интенсивности УФ-излучения, равной: 1 — I_0 ; 2 — $0,3I_0$; 3 — $0,15I_0$; 4 — $0,1I_0$

Fig. 2. Change of temperature in mix $0,2\text{CH}_4 + 0,8\text{Cl}_2$ at the intensity of UV-radiation equal: 1 — I_0 ; 2 — $0,3I_0$; 3 — $0,15I_0$; 4 — $0,1I_0$

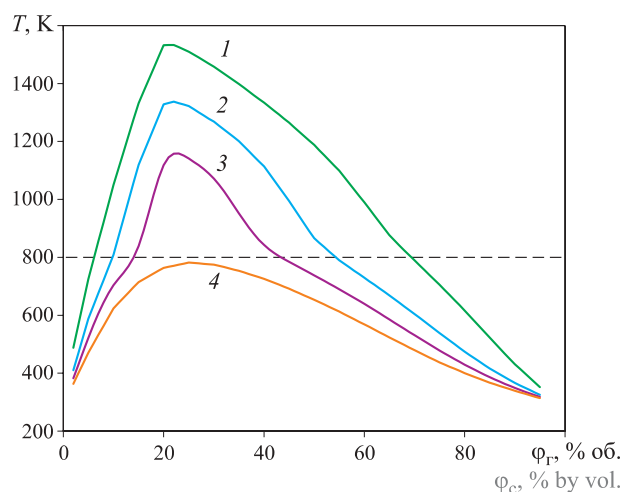


Рис. 3. Зависимости максимальной температуры разогрева смеси от начального содержания метана φ_r при различной интенсивности УФ-излучения, равной: 1 — I_0 ; 2 — $0,25I_0$; 3 — $0,15I_0$; 4 — $0,1I_0$

Fig. 3. Dependences of the maximum temperature of a warming up of mix on the initial content of methane φ_r at various intensity of UV-radiation equal: 1 — I_0 ; 2 — $0,25I_0$; 3 — $0,15I_0$; 4 — $0,1I_0$

На рис. 3 приведены зависимости максимальной температуры разогрева смеси $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ от концентрации горючего при действии УФ-излучения различной интенсивности.

Максимальная расчетная температура разогрева смеси составила 1532 К, что согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями. Как следует из рис. 3, критичность выражена слабо на концентрационных пределах и заметно начинает проявляться при уменьшении интенсивности УФ-излучения (кривая 3). Низкую критичность на пределах фотовоспламенения наблюдали и при экспериментальном исследовании. Поэтому для определения расчетной концентрационной области фотовоспламенения за критерий воспламенения, так же как и при обработке экспериментальных результатов, принимали предельную температуру горения подобных смесей, равную 800 К (пунктирная линия), и по ней определяли концентрационные пределы. Аналогичные расчетные зависимости были получены и для смесей хлора с хлорметаном и дихлорметаном.

Наличие термической составляющей в уравнении для скорости инициирования позволяет рассчитывать температуру самовоспламенения смеси. В отсутствие фотоиницирования $W_i = W_i^T$, поэтому зарождение цепей обусловлено лишь термической диссоциацией. Меняя температуру стенок сосуда, т. е. моделируя метод впуска, находили ее значение, при котором происходит самовоспламенение смеси. На рис. 4 представлены температурные поля, показывающие процесс развития самовоспламенения смеси $0,2\text{CH}_4 + 0,8\text{Cl}_2$ при температуре стенок реакционного сосуда 613 К. Как видно из рис. 4, разогрев смеси начинается у стенок, а последующее воспламенение происходит в центре реакционного сосуда.

На рис. 5 приведены расчетные зависимости температуры от времени в стехиометрической смеси метана с хлором в центре реакционного сосуда при температуре стенок 612 и 613 К. На графиках критичность процесса теплового самовоспламенения при изменении температуры ярко выражена. Повышение температуры стенок всего на 1 К приводит к смене режима процесса со стационарного на взрывной.

В таблицу сведены результаты выполненных расчетов. Сравнивая расчетные и экспериментальные значения параметров, можно прийти к выводу, что они в основном согласуются: лучше — по концентрационным пределам и температуре самовоспламенения, хуже — по критической интенсивности УФ-излучения. Последнее, возможно, связано с погрешностью при определении значения I_0 .

Помимо уже перечисленных критических параметров воспламенения, расчетом находили зависимость концентрационных пределов фотовоспламе-

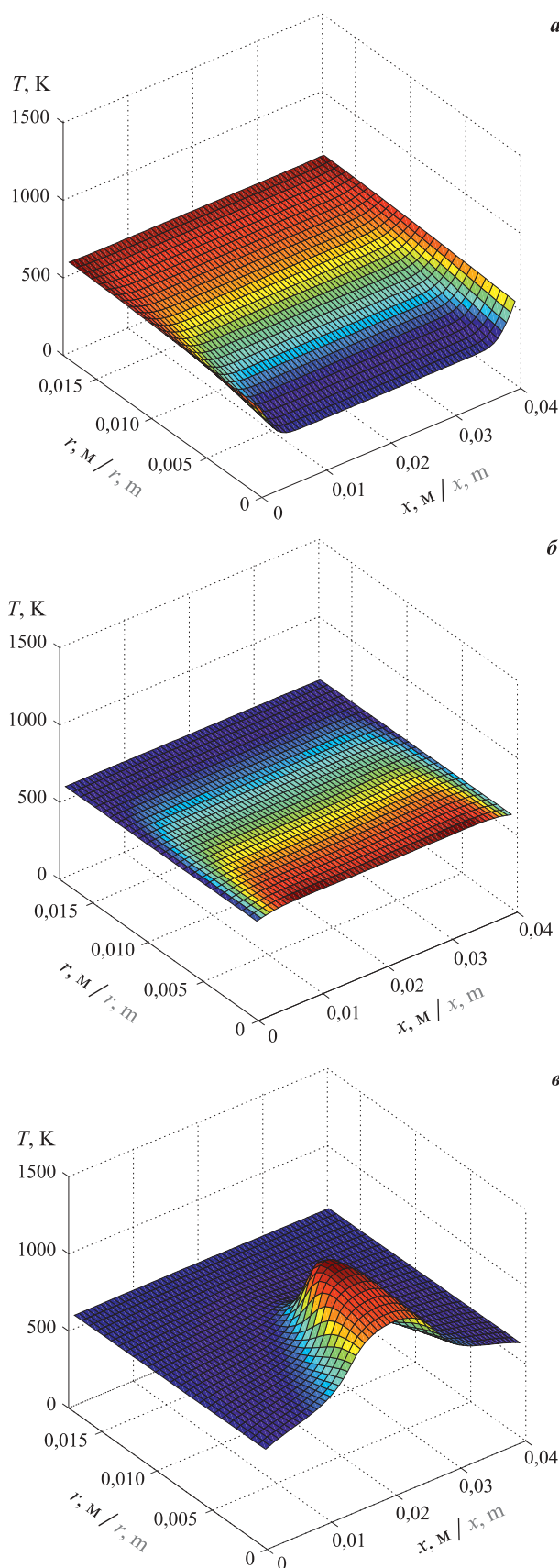


Рис. 4. Изменение поля температур внутри реакционного сосуда в смеси $0,2\text{CH}_4 + 0,8\text{Cl}_2$ со временем при температуре стенок 613 K

Fig. 4. Change of the field of temperatures in a reactionary vessel in mix $0.2\text{CH}_4 + 0.8\text{Cl}_2$ over time at a temperature of walls 613 K

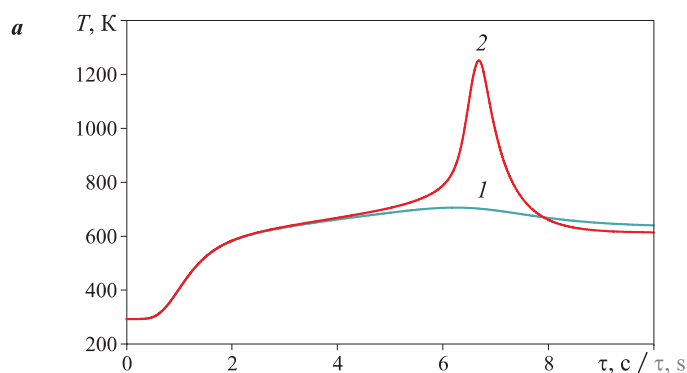


Рис. 5. Изменение температуры смеси $0,2\text{CH}_4 + 0,8\text{Cl}_2$ при температуре стенок реакционного сосуда: 1 — 612 K; 2 — 613 K

Fig. 5. Change of temperature of mix $0.2\text{CH}_4 + 0.8\text{Cl}_2$ at a temperature of walls of a reactionary vessel: 1 — 612 K; 2 — 613 K

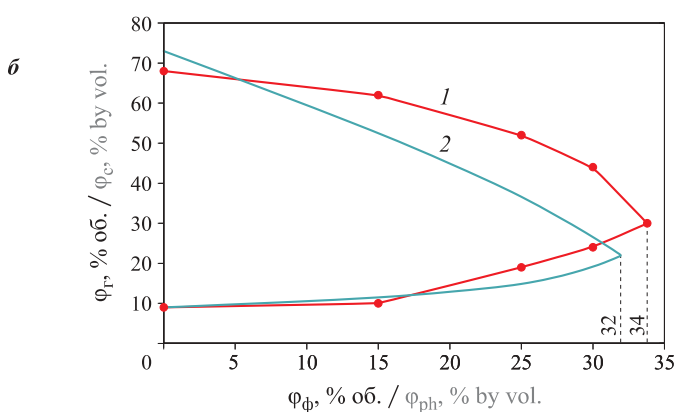


Рис. 6. Зависимость концентрационной области фотовоспламенения смеси $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ от концентрации четыреххлористого углерода (CCl_4): 1 — экспериментальная; 2 — расчетная

Fig. 6. Dependence of concentration area of photoinflaming of the mix $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ on concentration of perchloromethane (CCl_4): 1 — experimental; 2 — calculated

нения хлорметана в смеси с хлором от концентрации флегматизатора. В качестве последнего использовали четыреххлористый углерод. Расчетная и экспериментальная зависимости приведены на рис. 6.

По расчетным данным значение минимальной флегматизирующей концентрации (МФК) четыреххлористого углерода составило 32 % об., а установленное ранее экспериментально — 34 % об., т. е. по МФК наблюдается совпадение достаточно хорошее.

Таким образом, в представленной работе показана принципиальная возможность расчета критических параметров воспламенения по кинетическим данным о механизме химического взаимодействия и константам скорости элементарных реакций.

Аналогичный подход может быть использован и при расчете показателей пожаровзрывоопасности в смесях, окислителем в которых является кислород. Хотя отметим, что в кислородных системах механизм реакции существенно усложнен разветвлениями цепей, играющими значительную роль при воспламенении.

Критические параметры воспламенения / Critical parameters of ignition

Газовая смесь Gas mixture	Концентрационные пределы фотовоспламенения, % об. The concentration limits of fotoignition, % by vol.		Критическая интенсивность УФ-излучения Critical intensity of UV-radiation		Температура самовоспламенения, К Autoignition temperature, K	
	Расчет Calculation	Эксперимент Experiment	Расчет Calculation	Эксперимент Experiment	Расчет Calculation	Эксперимент Experiment
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$	6,0–69,0	7,5–62,0	$0,11I_0$	$0,25I_0$	613	591 [20]
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$	9,0–73,0	9,0–68,0	$0,025I_0$	$0,047I_0$	—	—
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$	21,0–54,0	17,0–53,0	$0,33I_0$	$0,25I_0$	—	—

Выводы

1. Разработанная математическая модель теплового воспламенения, базирующаяся на уравнении теплопроводности и учитывающая кинетические данные о механизме химической реакции, позволяет определять показатели пожаровзрывоопасности газовых смесей.

2. Апробация модели теплового воспламенения на примере смесей хлора с метаном и его хлорпроизводными показала хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных по концентрационным пределам воспламенения, температуре самовоспламенения и минимальной флегматизирующей концентрации четыреххлористого углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник : в 2 ч. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. I. — 713 с.; Ч. II. — 774 с.
2. Корольченко А. Я. Расчет показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. II. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2003. — Т. 12, № 1. — С. 24–38.
3. Осипов А. Л., Трушина В. П., Павлик И. О. Моделирование концентрационных пределов на основе нейронных сетей // International Journal of Advanced Studies [Международный журнал перспективных исследований]. — 2016. — Т. 6, № 2. — С. 67–78. DOI: 10.12731/2227-930X-2016-2-67-78.
4. Чуйков А. М., Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Лукьяненко В. И., Шуткин А. Н. Температура вспышки и энергия Гельмгольца для веществ гомологических рядов n-алкилпропаноатов и n-алкилбутаноатов // Вестник Воронежского государственного технического университета. — 2017. — Т. 13, № 3. — С. 45–49.
5. Elkin I. Gutiérrez Velásquez, Christian J. R. Coronado, Juan C. Quintero Cartagena, João A. Carvalho, Andrés Z. Mendiburu, José C. Andrade, Ely V. Cortez, José C. Santos. Prediction of flammability limits for ethanol-air blends by the Kriging regression model and response surfaces // Fuel. — 2017. — Vol. 210. — P. 410–424. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.089.
6. Keshavarz M. H., Jafari M., Kamalvand M., Karami A., Keshavarz Z., Zamani A., Rajaei S. A simple and reliable method for prediction of flash point of alcohols based on their elemental composition and structural parameters // Process Safety and Environmental Protection. — 2016. — Vol. 102. — P. 1–8. DOI: 10.1016/j.psep.2016.01.018.
7. Mingqiang Wu, Gequn Shu, Rui Chen, Hua Tian, Xueying Wang, Yue Wang. A new model based on adiabatic flame temperature for evaluation of the upper flammable limit of alkane-air- CO_2 mixtures // Journal of Hazardous Materials. — 2018. — Vol. 344. — P. 450–457. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.030.
8. Zhao F., Rogers W. J., Mannan M. S. Calculated flame temperature (CFT) modeling of fuel mixture lower flammability limits // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 174, Issue 1-3. — P. 416–423. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.069.
9. Keshavarz M. H., Jafari M., Esmailpour K., Samiee M. New and reliable model for prediction of autoignition temperature of organic compounds containing energetic groups // Process Safety and Environmental Protection. — 2018. — Vol. 113. — P. 491–497. DOI: 10.1016/j.psep.2017.12.001.
10. Ngoc Lan Mai, Yoon-Mo Koo. Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors // Biochemical Engineering Journal. — 2014. — Vol. 87. — P. 33–40. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.010.

11. Jiao L., Zhang X., Qin Y., Wang X., Li H. QSPR study on the flash point of organic binary mixtures by using electrotopological state index // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. — 2016. — Vol. 156. — P. 211–216. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.05.023.
12. Zhao F., Rogers W. J., Mannan M. S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits // *Process Safety and Environmental Protection*. — 2009. — Vol. 87, Issue 2. — P. 94–104. DOI: 10.1016/j.psep.2008.06.003.
13. Беликов А. К., Никитин И. С., Бегишев И. Р. Воспламенение смесей хлорметана с хлором под действием ультрафиолетового излучения // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2010. — Т. 19, № 10. — С. 9–12.
14. Комаров П. В., Беликов А. К., Бегишев И. Р. Взрывобезопасные условия фотохлорирования дихлорметана в газовой фазе // *Химическая физика процессов горения и взрыва : материалы XII Симпозиума по горению и взрыву*. — Черноголовка : Институт проблем химической физики РАН, 2000. — Т. 3. — С. 48–49.
15. Никитин И. С., Бегишев И. Р., Беликов А. К. Флегматизация четыреххлористым углеродом смесей хлорметана и хлора при их фотовоспламенении // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2015. — Т. 24, № 2. — С. 32–35.
16. Беликов А. К., Феофанов С. А., Бегишев И. Р. Влияние интенсивности УФ-излучения на фототепловое воспламенение газовых смесей метана с хлором // *Пожарная безопасность*. — 2005. — № 2. — С. 63–65.
17. Розловский А. И., Стеблев А. В., Фролов Ю. Е. Интегральное излучение пламени хлорсодержащих смесей // *Доклады Академии наук СССР*. — 1978. — Т. 241, № 3. — С. 631–634.
18. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. — 5-е изд., стереотип. — М. : Наука, 1977. — 735 с.
19. А. с. 2016662831. Математическая модель фототеплового воспламенения / Грохотов М. А., Беликов А. К., Комаров А. А., Бегишев И. Р. — № 2016660589; заявл. 03.10.2016; опубл. 20.12.2016.
20. Тимофеев А. Ф., Мазанко А. Ф., Ягуд Б. Ю., Лапишин В. И., Александров А. И. Техника безопасности при хранении, транспортировании и применении хлора. — М. : Химия, 1990. — 336 с.

Материал поступил в редакцию 2 января 2018 г.

Для цитирования: Грохотов М. А., Бегишев И. Р., Комаров А. А., Беликов А. К. Кинетический подход при расчете параметров пожаровзрывоопасности газовых смесей метана с хлором // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2018. — Т. 27, № 2–3. — С. 27–36. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.02-03.27-36.

English

KINETIC APPROACH WHEN CALCULATING PARAMETERS OF FIRE-AND-EXPLOSION HAZARD OF GAS MIXES OF METHANE WITH CHLORINE

GROKHOTOV M. A., Postgraduate Student of Faculty of Training of Research and Educational Personnel, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; e-mail: migrokhotov@yandex.ru)

BEGISHEV I. R., Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Combustion Processes Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation)

KOMAROV A. A., Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of Complex Safety in Construction Department, National Research Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail: ICA_kbs@mgsu.ru)

BELIKOV A. K., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Combustion Processes Department, State Fire Academy of Emercom of Russia (Borisa Galushkina St., 4, 129366, Moscow, Russian Federation)

ABSTRACT

Purpose. The computational method of indexes of fire-and-explosion hazard of gas mixtures a kinetics and the mechanism of chemical interaction which is based on a heat conduction equation and considering is considered. This method allows to define indicators of fire-and-explosion hazard of substances which can enter among themselves chemical reaction. That methods where for definition of indexes of fire-and-explosion hazard of substances use a structure of molecules do not allow and can be applied only to one homologous series.

Methods. Calculation of indicators of fire-and-explosion hazard was carried out by means of the mathematical model of thermal ignition developed by authors in the environment of MATLAB. Researches were conducted for gas mixes of methane, chlormethane and dichloromethane with chlorine at ignition of these mixes heat and ultra-violet light, in a cylindrical vessel of long 0.04 m, with a diameter of 0.036 m. For creation of model the chemical kinetics of elementary reactions of these mixes is considered. Coefficients of heat conductivity and thermal capacity for initial composition of mix paid off, and during chemical transformations considered their change from temperature. Results of calculation were compared to experimental data.

Findings. By means of model of thermal ignition for mixes of methane, chlormethane and dichloromethane with chlorine concentration limits of photoignition and critical intensity of ultra-violet light have been set. For chlormethane mix with chlorine the minimum phlegmatizing concentration of four-chloride carbon is defined, and for methane with chlorine spontaneous ignition temperature is calculated. Results of calculation of indicators of fire-and-explosion hazard for these mixes enough with a good accuracy coincide with experimental data.

Conclusions. The model of thermal ignition which is based on the equation of heat conductivity and considering kinetics and the mechanism of chemical reaction authentically reflects a physical picture of ignition and gives the chance for chlorine mixes with methane and its chlorderivatives to estimate such parameters as: concentration limits of photoignition, critical intensity of UV-light, minimum phlegmatizing concentration and temperature of spontaneous ignition.

This method has shown a possibility of calculation of indicators of fire-and-explosion hazard of gas substances for kinetic data on the mechanism of chemical interaction and to constants of speed of elementary reactions.

Keywords: photoignition model; chlorination of hydrocarbons; fire safety; fire-and-explosion hazard of methane; fire-and-explosion hazard of chlormethane; fire-and-explosion hazard of dichloromethane.

REFERENCES

1. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya*. Spravochnik. 2-e izd. [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of fighting. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, part I, 713 p.; part I, 774 p. (in Russian).
2. Korolchenko A. Ya. Calculation of fire and explosion indices of substances and material. Part II. Calculation of main indices. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2003, vol. 12, no. 1, pp. 24–38 (in Russian).
3. Osipov A. L., Trushina V. P., Pavlik I. O. Modelling of concentration limits based on neural networks. *International Journal of Advanced Studies*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 67–78 (in Russian). DOI: 10.12731/2227-930X-2016-2-67-78.
4. Chuikov A. M., Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N., Lukyanenko V. I., Shutkin A. N. Temperature of flash and Helmholtz energy for the substances of homological series of n-alkyl propionates and n-alkyl benzoates. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta / The Bulletin of Voronezh State Technical University*, 2017, vol. 13, no. 3, pp. 45–49 (in Russian).
5. Elkin I. Gutiérrez Velásquez, Christian J. R. Coronado, Juan C. Quintero Cartagena, João A. Carvalho, Andrés Z. Mendiburu, José C. Andrade, Ely V. Cortez, José C. Santos. Prediction of flammability limits for ethanol-air blends by the Kriging regression model and response surfaces. *Fuel*, 2017, vol. 210, pp. 410–424. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.089.
6. Keshavarz M. H., Jafari M., Kamalvand M., Karami A., Keshavarz Z., Zamani A., Rajaei S. A simple and reliable method for prediction of flash point of alcohols based on their elemental composition and structural parameters. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 102, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.psep.2016.01.018.

7. Mingqiang Wu, Gequn Shu, Rui Chen, Hua Tian, Xueying Wang, Yue Wang. A new model based on adiabatic flame temperature for evaluation of the upper flammable limit of alkane-air-CO₂ mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 344, pp. 450–457. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.030.
8. Zhao F., Rogers W. J., Mannan M. S. Calculated flame temperature (CFT) modeling of fuel mixture lower flammability limits. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 174, issue 1-3, pp. 416–423. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.069.
9. Keshavarz M. H., Jafari M., Esmailpour K., Samiee M. New and reliable model for prediction of auto-ignition temperature of organic compounds containing energetic groups. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 113, pp. 491–497. DOI: 10.1016/j.psep.2017.12.001.
10. Ngoc Lan Mai, Yoon-Mo Koo. Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors. *Biochemical Engineering Journal*, 2014, vol. 87, pp. 33–40. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.010.
11. Jiao L., Zhang X., Qin Y., Wang X., Li H. QSPR study on the flash point of organic binary mixtures by using electrotopological state index. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2016, vol. 156, pp. 211–216. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.05.023.
12. Zhao F., Rogers W. J., Mannan M. S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, vol. 87, issue 2, pp. 94–104. DOI: 10.1016/j.psep.2008.06.003.
13. Belikov A. K., Nikitin I. S., Begishev I. R. The ignition of chloromethane and chlorine gas mixtures under UV-light. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 10, pp. 9–12 (in Russian).
14. Komrakov P. V., Belikov A. K., Begishev I. R. Explosion-proof conditions of photochlorination of dichloromethane in a gas phase. In: *Khimicheskaya fizika protsessov goreniya i vzryva. Materialy XII Simpoziuma po goreniyu i vzryvu* [Chemical physics of combustion and explosion processes. Proceedings of XII Symposium on Combustion and Explosion]. Chernogolovka, Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences Publ., 2000, pp. 48–49 (in Russian).
15. Nikitin I. S., Begishev I. R., Belikov A. K. Phlegmatization of methyl chloride and chlorine gas mixtures by carbon tetrachloride in their photoignition. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 2, pp. 32–35 (in Russian).
16. Belikov A. K., Feofanov S. A., Begishev I. R. Influence of ultraviolet radiation intensity on the photo-thermal ignition of gas mixtures of methane with chlorine. *Pozharnaya bezopasnost / Fire Safety*, 2005, no. 2, pp. 63–65 (in Russian).
17. Rozlovskiy A. I., Steblev A. V., Frolov Yu. E. Integrated radiation of a flame of chlorine-containing mixes. *Doklady Akademii nauk SSSR / Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 1978, vol. 241, no. 3, pp. 631–634 (in Russian).
18. Tikhonov A. N., Samarskiy A. A. *Uraveneniya matematicheskoy fiziki* [Equations of mathematical physics]. 5th ed. Moscow, Nauka Publ., 1977. 735 p. (in Russian).
19. Grokhotov M. A., Belikov A. K., Komarov A. A., Begishev I. R. *Mathematical model of photothermal ignition*. Inventor's Certificate RU, no. 2016662831, publ. date 20.12.2016 (in Russian).
20. Timofeev A. F., Mazanko A. F., Yagud B. Yu., Lapshin V. I., Aleksandrov A. I. *Tekhnika bezopasnosti pri khranении, transportirovani i primenenii khlorа* [Safety measures at storage, transportation and use of chlorine]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 336 p. (in Russian).

For citation: Grokhotov M. A., Begishev I. R., Komarov A. A., Belikov A. K. Kinetic approach when calculating parameters of fire-and-explosion hazard of gas mixes of methane with chlorine. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2018, vol. 27, no. 2–3, pp. 27–36 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2018.27.02-03.27-36.