

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ СРЕД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. А. Морозова, В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, Л. Ф. Беловодский, М. П. Кужель, В. И. Сухаренко, Р. М. Тагиров, С. М. Царёва

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

1. Введение

Благодаря малой теплопроводности и сравнительно невысокому удельному весу органические материалы в настоящее время активно используются в целях теплоизоляции разного рода конструкций. К числу наиболее распространенных органических теплоизоляционных материалов принадлежат древесина и пенопласты различных марок. Согласно справочным данным [1] коэффициент теплопроводности указанных материалов не превышает десятых долей Вт/(м · К), а удельный вес находится в интервале от сотни до двух тысяч кг/м³, что значительно ниже аналогичных характеристик металлических конструктивных материалов.

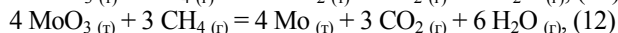
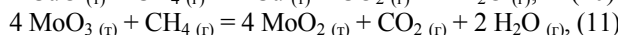
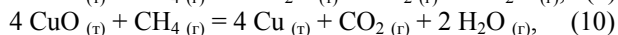
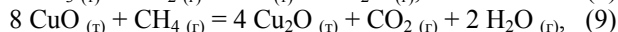
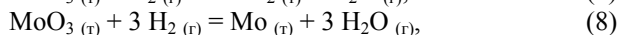
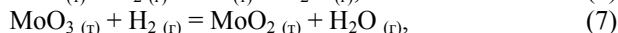
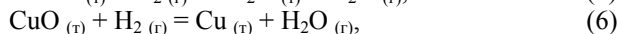
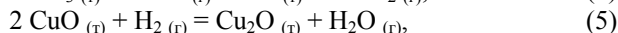
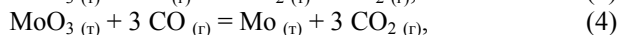
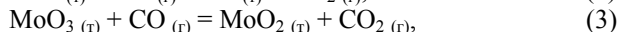
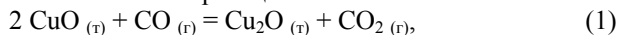
Существенным недостатком, накладывающим ограничение на область эксплуатации органических теплоизоляционных материалов, является их склонность к термодеструкции под влиянием высокотемпературных тепловых воздействий. По экспериментальным данным, представленным в [2] – [6], процесс термодеструкции органических материалов в условиях недостатка кислорода (например, в изолированном от окружающей среды пространстве конструкции) сопровождается образованием газовых сред, содержащих в своем составе оксид углерода (II), углеводороды (преимущественно метан) и водород. Принимая во внимание то, что все перечисленные газы относятся к горючим [7], газовые среды, образующиеся в результате термодеструкции органических материалов, являются потенциально опасными. Контакт последних с кислородом воздуха в условиях воздействия высоких температур может вызвать резкое ускорение экзотермических реакций окисления и тем самым инициировать воспламенение и/или взрыв. Таким образом, содержание оксида углерода (II), метана и водорода в газовых средах, образующихся при термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, может оказывать влияние на состояние и безопасность конструкции. В связи со сказанным выше, разработка мер по снижению содержания указанных горючих компонентов в данных газовых средах становится актуальной задачей.

В соответствие с указанной задачей в настоящей работе исследовалась возможность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания оксида углерода (II), метана и

водорода в газовых средах, образующихся в результате термодеструкции органических теплоизоляционных материалов. Путем расчета по уравнениям химических реакций показано какое количество каждого из выше перечисленных горючих газов один грамм оксида меди (II)/оксида молибдена (VI) превратит в негорючие – оксид углерода (IV) и/или пары воды. Экспериментально методами газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести установлено, что применение оксидов меди и молибдена позволяет уменьшить содержание оксида углерода (II), метана и водорода в газовых средах и снизить их пожаровзрывоопасность. Объектом исследования в работе служила газовая среда продуктов совместной термодеструкции древесины, обработанной антипиреном, (далее по тексту древесина) и пенопласта ЭТ-1, взятых в соотношении два к одному по массе.

2. Расчетная часть

Взаимодействие оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с горючими компонентами газовой среды (оксидом углерода (II), метаном, водородом) можно представить с помощью следующих уравнений химических реакций:



где т – твердое агрегатное состояние вещества;

г – газообразное агрегатное состояние вещества.

Возможность протекания химических реакций, описываемых уравнениями (1) – (8), подтверждается данными, представленными в литературе [8] – [12]. Согласно приведенным источникам оксид углерода (II) и водород реагируют с оксидами меди и молибдена в довольно широком интервале температур – от

25 °С до 1000 °С, восстанавливая их до оксидов с меньшей степенью окисления или металлического состояния, сами при этом окисляясь соответственно до оксида углерода (IV) и паров воды. По причине того, что в литературе не приведено какой-либо информации относительно взаимодействия оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с метаном возможность протекания реакций, описываемых уравнениями (9) – (12), оценивалась путем термодинамического расчёта по следующему уравнению химической термодинамики [13], [14]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T, \quad (13)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса реакции при температуре T , Дж; ΔH_T – тепловой эффект химической реакции при температуре T , Дж; T – температура, К; ΔS_T – изменение энтропии химической реакции при температуре T , Дж/К.

При выполнении термодинамического расчета использовались справочные данные [15], [16]. Расчет проводился в температурном интервале от 25 °С до 800 °С. Верхняя температурная граница расчетного интервала выбрана исходя из условий температурного режима, применявшегося в работе для получения исследуемой газовой среды. Возможность протекания химических реакций согласно законам химической термодинамики определялась отрицательным знаком величины ΔG_T . Результаты выполненного расчета приведены на рис. 1.

По данным представленным на рис. 1 видно, что химическое взаимодействие оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с метаном, описываемое уравнениями реакций (9) – (11), с точки зрения химической термодинамики возможно во всем рассматриваемом интервале температур от 25 °С до 800 °С; а взаимодействие оксида молибдена (VI) с метаном, описываемое уравнением (12), - в интервале температур от 300 °С до 800 °С.

В табл. 1 представлены результаты расчета количества горючих газов (см³), превращенных одним граммом оксида меди (II)/оксида молибдена (VI) в негорючие газообразные вещества – оксид углерода (IV) и пары воды.

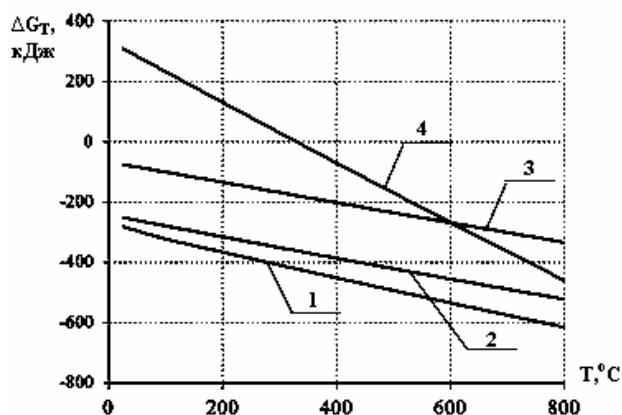


Рис. 1. Результаты термодинамического расчета:
 1 – $8 \text{ CuO}_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Cu}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$;
 2 – $4 \text{ CuO}_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Cu}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$;
 3 – $4 \text{ MoO}_3_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ MoO}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$;
 4 – $4 \text{ MoO}_3_{(г)} + 3 \text{ CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Mo}_{(г)} + 3 \text{ CO}_2_{(г)} + 6 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$

Как видно по результатам расчета один грамм оксида меди (II) согласно расчетам может превратить в пары воды до 280 см³ водорода. Применительно к оксиду молибдена (VI) данная величина составляет порядка 469 см³.

Эффективность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) на практике оценивалась по результатам газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести.

Таблица 1

Результаты расчета по уравнениям химических реакций оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с горючими компонентами газовой среды

Уравнение химической реакции	Горючий компонент (см ³)/ 1 грамм оксида
Оксид меди (II)	
$2 \text{ CuO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	140,8
$\text{CuO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	281,6
$2 \text{ CuO}_{(г)} + \text{H}_2_{(г)} = \text{Cu}_2\text{O}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	141,1
$\text{CuO}_{(г)} + \text{H}_2_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	282,2
$8 \text{ CuO}_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Cu}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$	35,1
$4 \text{ CuO}_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Cu}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$	70,4
Оксид молибдена (VI)	
$\text{MoO}_3_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{MoO}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	155,8
$\text{MoO}_3_{(г)} + 3 \text{ CO}_{(г)} = \text{Mo}_{(г)} + 3 \text{ CO}_2_{(г)}$	469,2
$\text{MoO}_3_{(г)} + \text{H}_2_{(г)} = \text{MoO}_2_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	155,8
$\text{MoO}_3_{(г)} + 3 \text{ H}_2_{(г)} = \text{Mo}_{(г)} + 3 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$	469,2
$4 \text{ MoO}_3_{(г)} + \text{CH}_4_{(г)} = 4 \text{ MoO}_2_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$	39,0
$4 \text{ MoO}_3_{(г)} + 3 \text{ CH}_4_{(г)} = 4 \text{ Mo}_{(г)} + 3 \text{ CO}_2_{(г)} + 6 \text{ H}_2\text{O}_{(г)}$	117,3

Примечание. Расчеты проведены для стандартных условий (температура 298,15 К и давление 101325 Па).

3. Экспериментальная часть

3.1. Получение газовой среды

Газовую среду для исследований в работе получали путем нагревания древесины, обработанной антипиреном, и пенопласта ЭТ-1 в разреженной атмосфере без доступа воздуха. Схема применявшейся для этой цели лабораторной установки представлена на рис. 2.

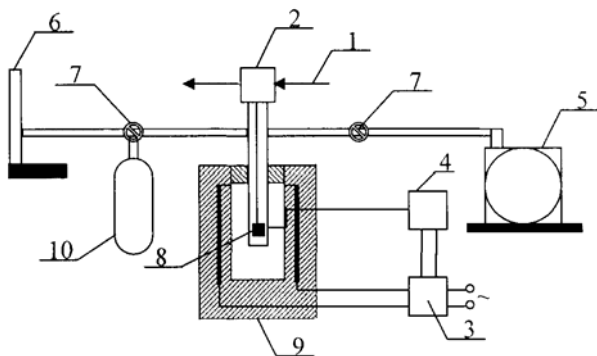


Рис. 2. Схема лабораторной установки для получения газовой среды для исследований:

- 1 – водяное охлаждение; 2 – кварцевая пробирка;
3 – ЛАТР; 4 – программатор температурного режима;
5 – форвакуумный насос; 6 – ртутный манометр; 7 – краны;
8 – навеска органических теплоизоляционных материалов;
9 – печь; 10 – приемник газовой среды

Перед началом эксперимента навески древесины и пенопласта ЭТ-1 (8) помещали в кварцевую пробирку (2). Масса навесок древесины составляла порядка 1 г, а масса навесок пенопласта – 0,5 г. Затем пробирку (2) вакуумировали до давления, не превышающего 20 мм рт. ст. Тепловое воздействие на органические материалы осуществляли путем нагревания в шахтной печи (9). Интенсивность оказываемого теплового воздействия соответствовала режиму пожара, рекомендованного МАГАТЭ для испытания материалов контейнеров, предназначенных для пере-

возки и хранения радиоактивных материалов (максимальная температура 800 °С) [17]. Образовавшуюся в результате нагревания газовую среду отбирали в приемник (10).

Газовые среды, образующиеся при контакте оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с газообразными продуктами термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, также получали с использованием представленной выше лабораторной установки. В этом случае перед нагреванием навеску применяемого оксида, также как древесину и пенопласт ЭТ-1, помещали в кварцевую пробирку (2). Далее эксперимент осуществляли по схеме описанной выше.

3.2. Результаты газохроматографического анализа

Для оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания оксида углерода (II), метана и водорода в исследуемой газовой среде использовался метод газохроматографического анализа (ГХА). ГХА газовых сред на содержание указанных компонентов проводился на хроматографах «Цвет-560» и «ЛХМ» с детекторами по теплопроводности (катарометрами) по методикам, аттестованным метрологической службой РФЯЦ-ВНИИЭФ. Результаты анализа газовых сред представлены в табл. 2.

Данные ГХА, представленные в табл. 2, показывают, что при соотношении количества оксида меди (II) к убыли деструктурирующих материалов 0,11 моль/г (0,48 см³/см³) суммарное содержание оксида углерода (II), метана и водорода в газовой среде снизилось с 64,5 об. % до 13,5 об. %, то есть в 4,8 раза по отношению к исходной величине. Полученные результаты позволяют говорить о том, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) способствует снижению горючих компонентов в газовых средах, образующихся в результате термодеструкции органических теплоизоляционных материалов (древесины и пенопласта ЭТ-1).

Таблица 2

Результаты ГХА газовых сред

Оксид	Соотношение количества оксида к убыли деструктурирующих материалов		Содержание компонентов в газовой среде, об. %			
	моль/г	см ³ /см ³	водород	оксид углерода (II)	метан	сумма
Оксид меди (II)	0	0	27,4	27,8	9,3	64,5
	0,08	0,32	2,7	9,3	7,7	19,7
	0,11	0,48	1,5	7,1	4,9	13,5
Оксид молибдена (VI)	0	0	27,4	27,8	9,3	64,5
	0,02	0,22	4,2	25,5	6,7	36,4

Примечание. Убыль массы древесины в условиях эксперимента в результате процесса термодеструкции составила в среднем порядка 60 масс. %; при этом форма материала изменилась незначительно. Убыль массы пенопласта ЭТ-1 составила 99,9 масс. %. Относительная суммарная погрешность определения водорода, оксида углерода (II) и метана в газовой среде не превышает 8 %.

3.3. Результаты сравнительной оценки горючести

Учитывая то, что оксид углерода (II), метан и водород являются горючими газами [7], для оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания горючих компонентов в газовой среде наряду с ГХА в работе применялась сравнительная оценка горючести. Сущность данного метода заключается в определении минимального содержания газообразных продуктов термодеструкции в смеси с воздухом, при котором в условиях проведения эксперимента наблюдается распространение пламени по газовой смеси. Под условиями эксперимента подразумевается разогрев исследуемой газовой смеси в течение нескольких секунд до температуры порядка 1000 °С.

Возможность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания оксида углерода (II), метана и водорода в газовой среде оценивалось исходя из сравнения экспериментальных результатов, полученных при исследовании исходной газовой смеси и газовых сред после взаимодействия с оксидами меди и молибдена. Схема использованной при этом экспериментальной установки представлена на рис. 3.

Сходная схема установки использовалась в работе [18] при исследовании концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака.

Перед проведением экспериментов работа представленной на рис. 3 установки была проверена на водороде и ацетилене. Полученные при этом экспериментальные результаты составили соответственно 4,0 об. % и 2,5 об. %, что согласуется со справочными данными (водород – 4,0 об. %, ацетилен –

2,5 об. %) [7]. На стадии подготовки к эксперименту в реакционном сосуде установки (3) создавали газовую смесь с заданным соотношением (газовая среда продуктов совместной термодеструкции органических теплоизоляционных материалов/воздух). Предварительно для этого в нем с помощью форвакуумного насоса (10) создавали разрежение равное 1 мм рт. ст. Затем поворотом трехходового крана (6) сосуд (3) заполняли исследуемой газовой средой из баллончика (9). Необходимое содержание газообразных продуктов термодеструкции в создаваемой газовой смеси устанавливали по показаниям ртутного манометра (8). При осуществлении эксперимента зажигание образовавшейся газовой смеси производилось от нихромовой электрической спирали (5), соединённой с электродами (4). Напряжение на электроды (4) подавалось от блока питания (1). Температура накала спирали составляла при этом порядка 1000 °С, время выхода на рабочую температуру – не более 4 с. Результаты эксперимента фиксировались визуально как явление отсутствия или наличия распространения пламени по исследуемой газовой смеси. Полученные в ходе экспериментов результаты представлены на рис. 4. Треугольниками на рисунке обозначено появление распространения пламени по газовой смеси, точками – его отсутствие.

Результаты, представленные на рис. 4, указывают на то, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания оксида углерода (II), метана и водорода в газовой среде, образующейся в результате совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1, является перспективным. К примеру, если в отсутствие оксидов распространение пламени по газовой смеси в условиях проведения эксперимента наблюдалось при содержании 14,0 об. %

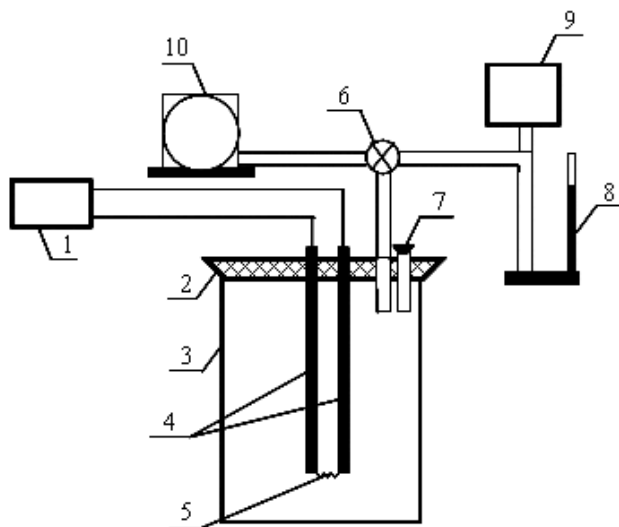


Рис. 3. Схема установки для оценки горючести газовых сред:

- 1 – блок питания; 2 – пробка; 3 – реакционный сосуд из термостойкого стекла; 4 – электроды; 5 – нихромовая спираль; 6 – трехходовой кран; 7 – встроенный клапан сброса давления; 8 – ртутный манометр; 9 – баллончик с исследуемой газовой средой; 10 – форвакуумный насос

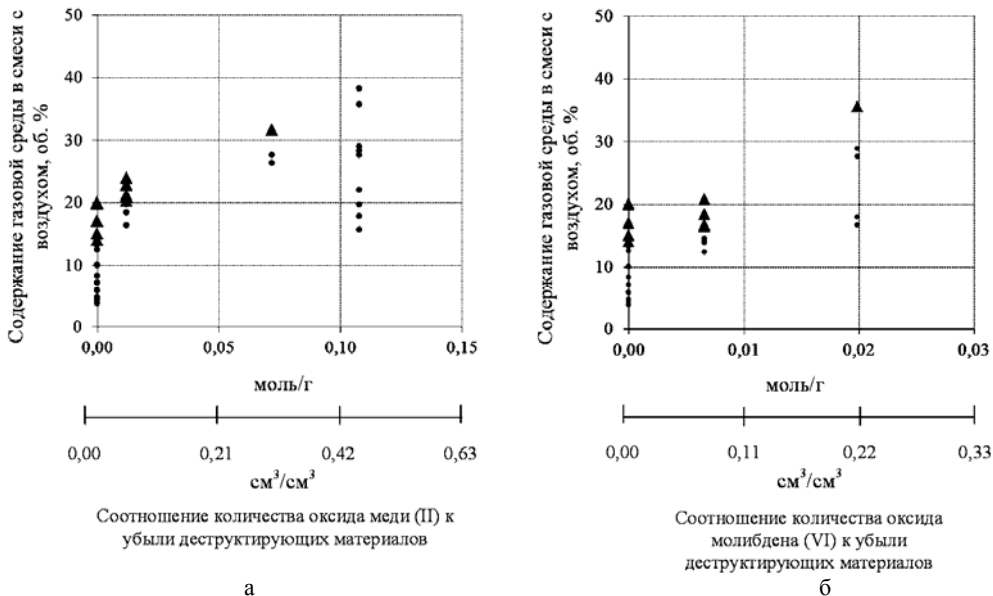


Рис. 4. Результаты сравнительной оценки горючести газовых сред:
а – оксид меди (II); б – оксид молибдена (VI)

газообразных продуктов термодеструкции в воздухе, то при соотношении количества оксида меди (II) к убыли destructuring материалов равном 0,11 моль/г (или $0,48 \text{ см}^3/0,48 \text{ см}^3$) отмеченный выше экспериментальный факт не наблюдался даже при содержании газообразных продуктов термодеструкции равном 38,2 об. %. Аналогичная тенденция наблюдается также и в случае применения оксида молибдена (VI).

4. Заключение

Результаты проведенного в работе исследования показали, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения пожаровзрывоопасности газовых сред, образующихся в результате совместной термодеструкции древесины, обработанной антипиреном, и пенопласта ЭТ-1, является перспективной мерой. Так, при соотношении количества оксида меди (II) к убыли теплоизоляционных материалов в результате термодеструкции равном 0,11 моль/г (или $0,48 \text{ см}^3/\text{см}^3$) содержание оксида углерода (II), метана и водорода в газовой среде снизилось с 64,5 об. % до 13,5 об. %, то есть в 4,8 раза по отношению к исходной величине; а явление распространения пламени не наблюдалось даже при содержании газообразных продуктов термодеструкции в смеси с воздухом равном 38,2 об. %, что в 2,7 раза выше по сравнению с исходным значением. В случае применения оксида молибдена (VI) указанная тенденция сохраняется.

Литература

1. Иванов Г. Н. Тепловые свойства веществ: Справочная таблица. М.: ЦНИИАтоминформ, 1979.
2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.

4. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
6. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
7. Рябов И. В. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: Справочник. М.: Химия, 1970.
8. Стёпин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
9. Некрасов В. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1.
10. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991.
11. Григорьев А. К., Грохольский Б. П. Порошковая металлургия и применение композиционных материалов: Опыт внедрения. Ленинград: Лениздат, 1982.
12. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965.
13. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999.
14. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1968.
15. Мищенко К. П., Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин. Ленинград: Химия, 1967.
16. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. М.: Атомиздат, 1965.
17. Нормы безопасности МАГАТЭ для защиты людей и окружающей среды. Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов. Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2005.
18. Шебеко Ю. Н., Трунев А. В., Цариченко С. Г. и др. Исследование концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32. № 5. С. 3–7