

УДК 536.46:614.842

ОЦЕНКА ВКЛАДА В ИНГИБИРОВАНИЕ ПЛАМЕНИ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО МЕХАНИЗМА**Е.В.Анцупов**Институт проблем горения
050012 г.Алматы, ул. Богенбай батыра, 172
antsupov07@rambler.ru**Аннотация**

При ингибировании пламени, как правило, рассматриваются два механизма ингибирования – гетерогенный и гомогенный. В данной работе рассмотрена приближенная математическая модель ингибирования пламени порошковыми составами, которая учитывает распределение частиц по размерам, величину полной поверхности и число частиц. Введен параметр эффективности ингибирования, характеризующийся отношением числа частиц к полной поверхности частиц в ингибирующей навеске. Получены соотношения определяющие гомогенный и гетерогенный вклад в ингибирование пламени огнетушащими порошками.

Ключевые слова: пламя, ингибирование, математическая модель, состав, порошок

Введение

Несмотря на широкое использование порошковых огнетушителей, механизм действия порошковых ингибиторов полностью не изучен. Прежде всего, это связано с трудностью обнаружения и идентификации продуктов горения и распада ингибиторов при тушении пламен.

В литературе рассматриваются процессы ингибирования и его механизм [1-4]. В работе [5] предложен критерий газовых ингибиторов. В некоторых работах доказывается гетерогенный механизм ингибирования, в других обосновывается гомогенный механизм. Гетерогенный механизм основывается на гибели радикалов на поверхности порошковых ингибиторов, а гомогенный на реакции активных частиц с продуктами разложения ингибиторов. В данной работе рассматривается доля вклада обоих механизмов в ингибировании пламени в зависимости от размеров частиц и дисперсного распределения порошковых ингибиторов.

Основная часть

При тушении пламен порошками механизм действия ингибиторов объясняется следующими факторами: разбавлением пламени газообразными продуктами разложения порошка или самим мелкодисперсным облаком порошка; снижением температуры пламени за счет нагрева, плавления, испарения, диссоциа-

ции порошка и нагрева газа, образованного при испарении порошка; ингибированием цепных реакций горения. При пожаре процесс горения является турбулентным и диффузионным, поэтому, чтобы погасить пламя, используя только тепловой фактор, необходимо снизить температуру пламени примерно на 600 °С [6]. При ингибировании пламени возможен как гомогенный, так и гетерогенный механизм.

Гомогенный механизм. При попадании ингибитора в пламя, происходит его разложение, и продукты разложения в газовой фазе вступают в реакции с радикалами. Одной из первых работ, где рассматривается гомогенный механизм, является работа [7]. В ней изучалось влияние тонко размолотых порошков различных веществ на скорость распространения предварительно перемешанного метановоздушного пламени стехиометрического состава. Опыты проводились в стеклянной цилиндрической трубе диаметром 2 см, расположенной вертикально, поджог смеси осуществлялся в нижней части цилиндра, порошок поступал в верхнюю часть. Размеры частиц порошков находились в пределах от 2,2 до 11 мкм, при этом удельная поверхность изменялась от 2000 до 12 600 см²/г.

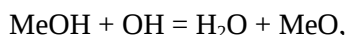
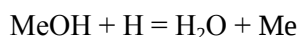
При введении порошков в горючую смесь происходит снижение скорости распространения пламени, а с некоторого значения количества порошка скорость практически не изменяется. Минимальное значение концентрации порошка, при которой скорость распространения далее мало изменяется, принята была за величину ингибирования.

С увеличением удельной поверхности (S) эффективность ингибитора растет.

Плохими ингибиторами были фторид кальция, тальк, карбонат кальция, гидроксид кальция, которые были отнесены к термическим ингибиторам. Наиболее эффективные ингибиторы карбонат натрия ($S = 10800 \text{ см}^2/\text{г}$) и гидрокарбонат калия ($S = 12400 \text{ см}^2/\text{г}$). Добавление в горючую смесь 0,86 % хлористого метила резко снижало эффективность карбоната натрия.

Расчетами была определена летучесть некоторых солей и показано, что частицы менее 20 мкм могут перейти в газовую фазу. Летучесть фторида натрия и карбоната натрия практически одинакова, чуть лучше у карбоната лития и сульфата калия. В статье также обсуждается вероятный механизм ингибирования пламени.

Современный механизм гомогенного ингибирования основан на реакциях [6]:



где Me – металлы, являющиеся катионами солей, используемых в качестве ингибирующих порошков. Наиболее вероятным каналом образования гидроксидов в пламени является реакция:



Гетерогенный механизм. Исследование процесса ингибирования пламени порошками заключалось в определении изменения скорости горения пламени и распространения пламени. Основными радикалами, которые ответственны за продолжение цепной реакции горения, являются атомы водорода, кислорода и гидропероксидный радикал, в некоторой степени также радикал HO_2 . При гетерогенном механизме эти радикалы, сталкиваясь с частицами порошка, гибнут с некоторой вероятностью, которая определяется коэффициентом гетерогенной гибели.

В литературе измерения коэффициента гетерогенной гибели γ , как правило, проводились в струевых системах, а также методом, основанным на смещении предела самовоспламенения горючей смеси в сосуде, внутренние стенки которого покрывались исследованным веществом. Во многих работах расчет γ проводился по формуле:

$$\gamma = (2RK_w)/u,$$

где K_w – эффективная константа скорости гибели радикала,

$2R$ – расстояние между ингибирующими «стенками» (в струевых системах диаметр реактора), u – тепловая скорость радикалов.

Приведенная формула при измерениях в струевых системах не учитывала поперечное распределение скорости потока и продольную диффузию. Нами была предложена формула для расчета коэффициента гетерогенной гибели с учетом продольной диффузии для струевых систем [8-10]:

$$\gamma = \frac{4DK_w}{uR} \frac{a_0 I_1(a_0)}{I_0(a_0)},$$

$$a_0 = R[(K_w/V)^2 + K_w/D]^{1/2},$$

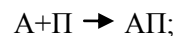
где D – коэффициент диффузии,
 $I_n(a_0)$ – функция Бесселя первого рода,
 V – линейная скорость потока.

Для учета, как продольной диффузии, так и неравномерности скорости потока в поперечном сечении реактора в струевой системе нами была предложена модифицированная формула сложения кинетических сопротивлений в статических условиях [11]:

$$\gamma = \frac{2RK_w}{u} \frac{17,74 - 0,85\lambda_0}{17,74 - 4,85\lambda_0},$$

где $\lambda_0 = R^2 K_w/D$.

Механизм гетерогенного ингибирования порошками представляется в виде следующей схемы [6]:



где A – активная частица,
 П – твердая поверхность.

Эффективность ингибиторов тем выше, чем легче они способны отдавать электрон радикалам, по этой причине, полярные соединения более эффективны, чем ковалентные.

Доказательство приоритета гетерогенного ингибирования порошками обосновывается на нескольких аспектах. В работе [12], основываясь на диффузионной теории распространения пламени, было установлено, что существует линейная связь между квадратом скоро-

сти распространения пламени и тушащей концентрацией порошка. Проведенные измерения некоторыми исследователями укладываются в эту теорию.

Следующим доказательством в пользу гетерогенного механизма ингибирования является зависимость огнетушащей способности порошков от их дисперсности. Другой отправной точкой доказательства преобладания гетерогенного механизма является линейная зависимость между ингибирующей способностью порошков и значением коэффициента гетерогенной гибели.

В литературе значения коэффициента гетерогенной гибели получены при достаточно долгой обработке частиц порошков продуктами реакции, а в пламенах поверхность частиц постоянно модифицируется пламенем. Кроме того, коэффициент γ зависит от реакции образования радикалов [13]. Гетерогенная гибель также сильно зависит от паров воды, которые могут получаться при реакции образования радикалов. Они уменьшают величину γ . По этим причинам, приведенные в литературе значения коэффициента гетерогенной гибели радикалов сильно различаются [6, 14].

Как утверждается в работе [15], механизм гетерогенного ингибирования происходит при значениях коэффициентов гетерогенной гибели для атомов Н и О в интервале от 0,1 до 0,5. Однако приведенные в литературе [6] значения гетерогенной гибели этих атомов на неорганических солях значительно меньше ($< 10^{-2}$).

Ранее было показано [8], что для радикала HO_2 поверхность ингибитора во время проведения эксперимента меняет свое состояние, и величина коэффициента гетерогенной гибели активных частиц уменьшается в несколько раз после нескольких минут проведения эксперимента. Приведенные в литературе и измеренные нами значения коэффициентов гетерогенной гибели [16], как правило, измерялись после продолжительной обработки реакцией поверхности с нанесенными солями, следовательно, значения гетерогенной гибели при тушении углеводородных пламен, вероятнее всего, меньше истинных, так как воздействие тушащих порошков на пламя в некоторых случаях может быть менее секунды.

Обобщенный механизм химических процессов, происходящих при ингибировании газовых пламен установить сложно, так как вещества, входящие в ингибирующие порошки, по разному взаимодействуют между собой и с активными частицами пламени. При изуче-

нии механизма ингибирования трудно разделить гетерогенное и гомогенное ингибирование. В действительности можно говорить о некотором преобладании того или другого механизма.

Глубина ингибирования пламени зависит от количества введенного порошка. Действие ингибитора зависит от многих факторов: дисперсионного состава, удельной поверхности, тепловых характеристик веществ, используемых для тушения пламени. Оно сильно зависит как от размеров частиц, так и от процентного содержания различных размерных фракций в навеске. При увеличении доли мелких частиц удельная поверхность частиц растет медленнее, чем количество частиц, которые могут перейти в газовую фазу. Поэтому при определении ингибирующей способности веществ более важно дисперсионное распределение частиц, чем удельная поверхность вещества. По этой причине более правильным будет сравнение огнетушащей способности в зависимости от соотношения числа частиц к удельной поверхности в навеске.

При измерении дисперсионного состава вещества определяется доля определенной размерной фракции массы (M_i) от общей массы порошка. Число частиц в ингибирующей навеске зависит от функции распределения этой массы по размерам частиц. Как правило, частицы порошков имеют неправильную форму, но можно ввести эффективный радиус частицы порошка (r_i) и рассматривать их как сферы.

$$M_i = \frac{m_i}{m},$$

где m – масса порошка,

m_i – масса частиц, имеющих радиус r_i .

Число частиц в ингибирующей навеске определится следующим выражением:

$$N = \int_{r_0}^{r_m} \frac{m}{m_{i0}} f(M) dr,$$

где $f(M)$ – функция распределения массы в зависимости от радиуса частиц,

m_{i0} – масса одной частицы, имеющей радиус r_i ,

r_m – максимальный радиус частиц,

r_0 – минимальный радиус частиц, не равный нулю.

$$m_{i0} = v_i \rho,$$

где v_i – объем частицы,
 ρ – удельная плотность вещества.

Тогда

$$N = \int_{r_0}^{r_m} \frac{3m}{4\pi r^3 \rho} f(M) dr = \frac{3m}{4\pi \rho} \int_{r_0}^{r_m} r^{-3} f(M) dr,$$

Общая поверхность частиц в навеске
будет иметь вид:

$$S = \int_{r_0}^{r_m} \frac{3m}{r\rho} f(M) dr = \frac{3m}{\rho} \int_{r_0}^{r_m} r^{-1} f(M) dr$$

В гомогенном механизме участвуют частицы, которые испарились в газовую фазу, доля испарившихся частиц зависит от их размеров, а также от физических характеристик веществ. Установлено, что частицы размером менее 20-30 мкм могут полностью перейти в газовую фазу. Следовательно, зная число частиц, способных перейти в газовую фазу, можно оценить вклад гомогенного механизма в тушении пламени. Гетерогенный механизм характеризуется гибелью активных центров на поверхности частиц. Поэтому величина общей поверхности частиц является существенным параметром эффективности гетерогенной гибели.

Введем параметр эффективности ингибирующей способности θ , который определяется отношением числа частиц к полной поверхности частиц в тушащей навеске.

$$\theta = \frac{N}{S},$$

если известна только величина удельной поверхности $S_{уд}$, то

$$\theta = \frac{3 \int_{r_0}^{r_m} r^{-3} f(M) dr}{4\pi \rho S_{уд}},$$

или для неизвестных значений N и S

$$\theta = \frac{\int_{r_0}^{r_m} r^{-3} f(M) dr}{4\pi \int_{r_0}^{r_m} r^{-1} f(M) dr}.$$

Это выражение для смешанного механизма тушения пламени. В пламени частицы радиусом менее r_1 переходят в газовую фазу, поэтому это выражение можно переписать:

$$\theta = \frac{\int_{r_0}^{r_1} r^{-3} f(M) dr + \int_{r_1}^{r_m} r^{-3} f(M) dr}{4\pi \left[\int_{r_0}^{r_1} r^{-1} f(M) dr + \int_{r_1}^{r_m} r^{-1} f(M) dr \right]},$$

где r_1 – радиус частиц, которые испаряются в газовую фазу.

Если известно распределение частиц по величине радиуса, то можно выделить гетерогенный и гомогенный механизм тушения. Поскольку при гетерогенном механизме в тушении принимают только частицы, которые не испарились, т.е. частицы размером более r_1 , то

$$\theta_{\text{гет}} = \frac{\int_{r_1}^{r_m} r^{-3} f(M) dr}{4\pi \int_{r_1}^{r_m} r^{-1} f(M) dr}.$$

Для гомогенного механизма:

$$\theta_{\text{гом}} = \frac{\int_{r_0}^{r_1} r^{-3} f(M) dr}{4\pi \int_{r_0}^{r_1} r^{-1} f(M) dr}.$$

По экспериментальным данным можно аппроксимировать функцию распределения $f(M)$ следующей функцией:

$$f(M) = ar^b e^{-cr}.$$

Интеграл от этой функции не является табличным, поэтому необходим его численный расчет. Для упрощения вычислений можно аппроксимировать функцию распределения полиномом:

$$f(M) = ar + br^2 + cr^3.$$

$$\theta = \frac{a(r_0^{-1} + r_m^{-1}) + b \left[\ln \left(\frac{r_m}{r_0} \right) \right] + c(r_m - r_0)}{4\pi \left[\frac{b}{2}(r_m^2 - r_0^2) + \frac{c}{3}(r_m^3 - r_0^3) + a(r_m - r_0) \right]}.$$

$$\theta_{\text{гет}} = \frac{a(r_1^{-1} + r_m^{-1}) + b \left[\ln \left(\frac{r_m}{r_1} \right) \right] + c(r_m - r_1)}{4\pi \left[\frac{b}{2}(r_m^2 - r_1^2) + \frac{c}{3}(r_m^3 - r_1^3) + a(r_m - r_1) \right]}$$

$$\theta_{\text{гом}} = \frac{a(r_0^{-1} + r_1^{-1}) + b \left[\ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \right] + c(r_1 - r_0)}{4\pi \left[\frac{b}{2}(r_1^2 - r_0^2) + \frac{c}{3}(r_1^3 - r_0^3) + a(r_1 - r_0) \right]}$$

Эти выражения не зависят от массы тушащей навески, поэтому вклад гомогенного или гетерогенного механизма можно оценить,

зная только дисперсное распределение частиц. Введем коэффициент К, отражающий долю гомогенного механизма тушения:

$$K = \frac{\theta_{\text{гом}}}{\theta} = \frac{\left\{ a(r_0^{-1} + r_1^{-1}) + b \left[\ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right) \right] + c(r_1 - r_0) \right\} \left[\frac{b}{2}(r_m^2 - r_0^2) + \frac{c}{3}(r_m^3 - r_0^3) + a(r_m - r_0) \right]}{\left[\frac{b}{2}(r_1^2 - r_0^2) + \frac{c}{3}(r_1^3 - r_0^3) + a(r_1 - r_0) \right] \left\{ a(r_0^{-1} + r_m^{-1}) + b \left[\ln \left(\frac{r_m}{r_0} \right) \right] + c(r_m - r_0) \right\}}.$$

Выводы

Таким образом, зная дисперсное распределение частиц, можно оценить вклад гомогенного и гетерогенного механизма в ингибировании пламени.

Литература

1. Гоголь Л.А., Кононенко К.М., Однорог Д.С. и др. Ингибирование горения пропана аэрозолями солей металлов. Ингибирование цепных газовых реакций. Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций. Алма-Ата. 1971. С.205-213.
2. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка. 1997. 250 с.
3. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки. Краснянский М.Е. – Донецк: Донбас.1990.- 110 с.
4. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. М.: Химия, 1980. 256 с.
5. Замашиков В.В., Бунев В.А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов. // ФГВ. – 2001. – Т.37, №4. – С. 15-24.
6. Баратов А.Н., Молчадский И.С. Горение на пожаре. – М.:ВНИИПО, 2011. – 503 с.
7. Rosser W.A., Inami Jr, S, H., Wise H. The effect of metal salts on premixed hydrocarbon-air flames // Comb. and Flame. - 1963. - V.7 - P.107-119.
8. Анцупов Е.В., Ксандопуло Г.И. Исследование гетерогенной гибели радикалов

НО₂ методом лазерного магнитного резонанса. // Хим. физ. 1985. – Т.4. – №12. – С. 1677-1681.

9. Анцупов Е.В., Ксандопуло Г.И. Гибель НО₂ на стенках реактора в условиях разреженного пламени этилового спирта с возбужденным кислородом. // Кинет. хим. реакций. Матер. 8 Всес. симп. по горению и взрыву. Черноголовка. 1986. – С. 50-51.

10. Анцупов Е.В., Ксандопуло Г.И. Гершензон Ю.М. Изучение температурной зависимости гетерогенной гибели радикалов НО₂ за зоной атомарных пламен спиртов методом ЛМР. // Хим. физ. 1987. – Т.6. – №9. – С. 1268-1271.

11. Анцупов Е.В. Измерение коэффициентов гетерогенной гибели активных частиц в струевых системах. // Хим. физ. 1992. – Т.11. – №4. – С. 540-543.

12. Burke R., Van-Tiggelen A. // Bull. Soc. Chim. Belge. – 1965. – V.74. – P. 26.

13. Анцупов Е.В., Гершензон Ю.М. Гетерогенная гибель газофазных радикалов. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М. 1991. – Т.25. – С. 71-106

14. Кабанский А.Е. Краснянский, Поташник Л.С. и др. Изучение коэффициента рекомбинации атомов кислорода на поверхности некоторых ЩГК покрытых адсорбатом. // VI Всесоюзная конференция «Физхимия-90». Тезисы докладов. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – Т.11. – С.106-107.

15. Гозалишвили М.И., Дзоценидзе З.Г., Соболев В.А. и др. О механизме гетерогенной рекомбинации на поверхности аморфного ортофосфата. // Сообщения Академии наук Груз.

зинской ССР. 1987. – Т.127. – №3. – С. 549-552.

16. Анцупов Е.В. Температурная зависимость гетерогенной гибели радикала HO_2 ,

изученная методом лазерного магнитного резонанса. // Хим. физ. 1988. – Т.7. – №8. – С. 1082-1086.

ESTIMATION OF THE CONTRIBUTION TO INHIBITION OF THE FLAME OF THE HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS MECHANISM

E. V. Antsupov

Institute of Combustion Problems
050012, Almaty, Bogenby batyr, 172
antsupov07@rambler.ru

Abstract

At flame inhibition two mechanisms of inhibition - heterogenous and homogeneous, as a rule, are considered. In the yielded work the approached mathematical model of inhibition of a flame is considered by powder compositions which considers a particle size distribution, size of a full surface and number of particles. The parametre of efficacy of the inhibition, characterised by the attitude of number of particles to a full surface of particles in an inhibiting shot is introduced. Interrelations the defining homogeneous and heterogenous contribution to flame inhibition огнетушащими are received by powders.

ЖАЛЫН ТЕЖЕЛУІ БІРТЕКТІЛІГІ ҮЛЕС БАҒАЛАУ АЛ ГЕТЕРОГЕНДІ ТЕТІГІ

Е.В.Анцупов

Жану проблемалары институты
Алматы 050012, қ. Бөгенбай батыр 172
antsupov07@rambler.ru

Аннотация

Гомогенді және гетерогенді - жалын ингибирования бойынша әдетте тежеу екі тетіктерін қарастырылады. Бұл жұмыста біз жалын тежелуі ұнтақ ескере бөлшектердің мөлшері бойынша бөлу қабылдайды құрамы, жалпы бетінің мөлшері мен бөлшектердің саны шамамен математикалық моделі деп санайды. Тежеу тиімділігін параметрлерді енгізіңіз, ингибиторлық жарақтандыруға бөлшектердің жалпы бетіне бөлшектердің санына қатынасы болып табылады. Қарым-қатынас ұнтақ сөндіру жалын ингибированием гомогенді және гетерогенді үлес анықтау.