

АЭРОЗОЛЬНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ ПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ

канд. техн. наук Е.В. Тарахно, канд. хим. наук А.П. Михайлюк,
канд. техн. наук И.Б. Рябова
(представлено докт. техн. наук Ю.А. Абрамовым)

Рассмотрены возможные механизмы огнетушащего воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов, которые могут дополнять эффект ингибирования или даже преобладать над ним.

В последние годы в специальной литературе широко обсуждается вопрос о закономерностях огнетушащего действия твердотопливных аэрозолеобразующих огнетушащих составов (АОС), однако до сих пор мало изучен механизм воздействия АОС на газофазные реакции, происходящие в пламени. Большинство имеющихся работ проводят аналогию между действием аэрозолей и огнетушащих порошков. Данное предположение основано на том, что в продуктах горения аэрозолеобразующего заряда содержатся в виде тонкодисперсных аэрозолей хлориды, гидроксиды и карбонаты калия, которые являются основой многих огнетушащих порошков. Следовательно, доминирующим воздействием АОС на пламя является ингибирование цепных реакций, которое в зависимости от дисперсности аэрозоля может происходить по гомогенному, гетерогенному или смешанному механизму.

Значительно более высокая огнетушащая эффективность АОС по сравнению с порошками (в 5-8 раз выше) объясняется более высокой дисперсностью образующегося аэрозоля и, следовательно, в случае гомогенного ингибирования облегчением прогрева и газификации твердых частиц в пламени, а в случае гетерогенного ингибирования – высокой удельной поверхностью частиц, а также эффектом «свежей поверхности». Инертные газы (CO_2 , N_2 , пары H_2O), образующиеся при сгорании твердотопливной композиции (ТТК) и массовая доля которых составляет 50%, рассматриваются лишь как средство доставки аэрозоля в зону горения. Так как фактическая концентрация инертных газов при тушении с помощью АОС составляет примерно $0,025 \text{ кг/м}^3$, т. е. в 16 раз меньше, чем требуется для тушения методом разбавления горючей среды, считается, что их влиянием на огнетушащее воздействие АОС можно вообще пренебречь [1].

Кроме того, применяемые для охлаждения вытекающего потока высокотемпературных продуктов горения аэрозолеобразующего заряда насадки рассматриваются как устройства, снижающие

огнетушашую эффективность АОС примерно в 2-3 раза. Это объясняется конденсацией и коагуляцией частиц аэрозоля в более крупные конгломераты. При этом часть конденсированной составляющей АОС фильтруется охладителем. Однако, нет объяснения тому факту, что если в качестве охладителя засыпан огнетушащий порошок ПСБ-3, то температура АОС понижается без уменьшения огнетушащей эффективности аэрозоля.

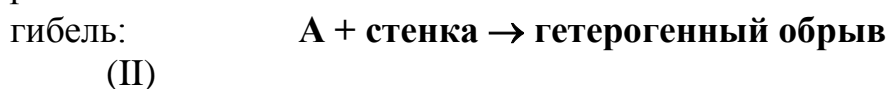
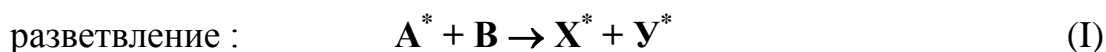
В работе предлагаются возможные механизмы огнетушащего воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов, которые могут дополнять известный эффект ингибирования или даже преобладать над ним.

Сущность ингибирования заключается в том, что в результате реакций активных центров с ингибитором образуются только такие частицы, которые не способны продолжать цепи или продолжают цепи с такой малой скоростью, что заметную роль играют реакции их гибели, т.е. происходит обрыв цепей.

При рассмотрении в общем виде процесса ингибирования, можно получить выражение для критического содержания ингибитора I_n в горючей смеси, при котором горение смеси с определенным содержанием окислителя B будет носить предельный характер при данных температуре и давлении:

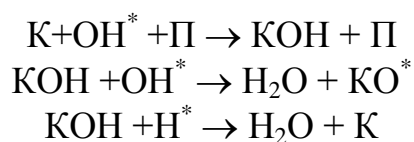
$$f_{In} = \frac{2k_1}{k_4} f_B \left[1 - \frac{k_2}{2k_1 f_B [M]} - \frac{k_3 [M]}{2k_1} \right]$$

где f_{In} – молярная доля ингибитора в реакционной смеси; f_B – молярная доля окислителя; $[M]$ – концентрация любая частица реакционной смеси; k_1 , k_2 , k_3 , k_4 - константы скоростей соответствующих цепных реакций, протекающих по схеме:



(A^* , X^* , Y^* - активные центры пламени).

Известно, что процесс гомогенного ингибирования цепного горения (реакции типа IV) соединениями калия объясняется тем, что гидроокись калия выводит из реакционной зоны радикалы OH^* и H^* по схеме:



Кислородсодержащие соли калия разлагаются с образованием оксида K_2O , который инициирует появление КОН.

Таким образом, ингибирование связано с гибелью легких и высокоактивных радикалов, при этом возникают негорючие продукты, а также происходит замена первоначальных АЦП более тяжелыми и менее активными радикалами, которые не способны образовывать новый активный центр. К этому же результату приводит введение в зону реакции твердых веществ, на поверхности которых носители цепей погибают вследствие процесса рекомбинации (реакции типа П).

Анализ общих закономерностей процесса ингибирования показывает, что повысить эффективность ингибирующих средств можно снижением содержания окислителя $f_{\text{В}}$ в горючей смеси. Снизить концентрацию окислителя достаточно не во всем объеме помещения, а только в зоне действия ингибирующих веществ, т.е. в зоне горения. Таким образом, негорючие газообразные компоненты, образующиеся при сгорании ТТК, являются не просто средством доставки аэрозоля в пламя. Они разбавляют горючую систему, снижают концентрацию кислорода в пламени и, тем самым, резко повышают эффективность ингибирующего воздействия АОС.

Усилить ингибирующее действие можно также путем совместного использования нескольких ингибиторов (эффект синергизма). В ряде случаев не все радикалы, образующиеся из молекул ингибитора в первичном акте ингибирования, приводят к обрыву цепей: часть из них, так или иначе, регенерирует активные центры. Механизм синергетического действия заключается либо в обрыве реакционных цепей в результате взаимодействия между собой радикалов, образующихся от обоих ингибиторов (отрицательное взаимодействие цепей), либо в результате регенерации сильного ингибитора за счет протекания реакции образующегося из него радикала со вторым ингибитором.

Неаддитивное усиление эффекта ингибирования АОС наблюдается в том случае, когда в качестве окислителя ТТК выступают перхлораты калия, а в качестве охладителя – промышленный огнетушащий порошок ПСБ-3 (в качестве активной основы используется NaHCO_3). За счет нагрева стенок канала порошок частично испаряется, разлагается и выделяет в поток аэрозоля дополнительное количество инертных газов и АОС. При попадании в пламя частиц хлористого калия образуются радикалы хлора, которые могут не только взаимодействовать с АЦП, но и катализировать

процесс дробления углеводородного топлива, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости процесса горения. Продукты разложения NaHCO_3 реагируют в первую очередь с молекулярным хлором, элиминируя каталитическое действие галогена на процесс крекинга углеводородного топлива, при этом эффект ингибирования усиливается.

Кроме того, высокая эффективность АОС может быть обусловлена протеканием в пламени процессов, приводящих к увеличению теплоотдачи из зоны горения. Так как энергия активации разветвления цепей больше, чем энергия активации стадии ингибирования, то со снижением температуры в зоне реакции отношение k_1/k_4 уменьшается, эффективность ингибитора возрастает.

Так, основными направлениями процессов превращения углеводородного горючего в предпламенной зоне являются его крекинг, окисление низкомолекулярных углеводородов в CO и H_2O , последующее догорание CO до CO_2 . Последняя стадия является лимитирующей в процессе горения. Следовательно, возможен дополнительный канал прекращения реакции горения, связанный с гибелью молекул CO .

Известно, что соединения щелочных металлов ускоряют газификацию углерода, катализируют синтез углеводородов. Подобные реакции могут проходить под воздействием частиц аэрозоля и в предпламенной зоне, в результате чего увеличиваются энергозатраты на протекание эндотермических реакций углерода, а зона горения обогащается легкими горючими компонентами, имеющими высокий коэффициент диффузии. Действие диффузионного переноса внутри зоны реакции приводит к ее расширению, при этом снижается скорость объемного тепловыделения и усиливается теплоотвод из пламени. Это, в свою очередь, ведет к снижению температуры в зоне реакции и резкому уменьшению тепловыделения (скорость экзотермической реакции разветвления зависит от температуры по закону “двойной экспоненты”). В результате происходит расширение температурного интервала для реакции горения, что может сопровождаться сужением зоны реакции в пространстве и сокращением ее во времени. Такие циклы сжатия и расширения представляют собой самопроизвольные колебания пламени, которые приводят к срыву диффузионного горения [2]. Таким образом, огнетушащее действие АОС может заключаться не только в ингибировании цепных реакций разветвления, но и в промотировании эндотермических процессов, протекающих в пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1 Тарадайко В.П. Особенности аэрозольного пожаротушения. // Бюлетень пожежної безпеки. – 1999. – № 1. – С. 24–30.

2. Еремин В.И., Николаев В.М. Колебательная неустойчивость пламени на пределе диффузионного горения конденсированного топлива. // Химическая физика. – 1985. - № 10. – С. 1423 – 1426.