

ИНГИБИРОВАНИЕ ПЛАМЕНИ МЕТАНА ВЗВЕСЯМИ СОЛЕЙ

*А. Н. Баратов, Л. П. Вогман, В. Н. Кобзарь,
В. В. Азатян, М. Д. Мусеридзе, З. Г. Дзоценидзе,
Д. И. Петвиашвили, М. А. Наморадзе*

(Балашиха)

Ингибирирование пламен аэровзвесиями некоторых солей в работах [1—5] объясняется гибелью радикалов на поверхности твердых частиц. В ряде случаев [6] порошки оказываются весьма эффективными огнетушащими средствами. Поэтому исследование механизма и закономерностей влияния порошков на процессы горения представляет теоретический и прикладной интерес. В отличие от гомогенных порошковые ингибиторы не расходуются и, кроме того, обладают меньшей избирательностью к различного рода активным центрам цепей.

Настоящая работа посвящена изучению связей между гасящей способностью различных порошков и константами скорости рекомбинации на их поверхности атомов — активных центров цепей. Изучалось влияние добавок различных порошков на концентрационные пределы воспламенения метано-воздушных смесей и определялись константы скорости обрыва цепей на поверхности этих веществ. Константы скорости гетерогенной рекомбинации определялись методами ЭПР [7, 8] и пределов воспламенения [9].

Исследование гасящего действия солей проводилось в трубе по методике, аналогичной применяемой при определении пределов воспламенения газов [10] и пылей [11, 12]. Использованный способ подачи порошка по сравнению с описанным [11, 12] обеспечивает дезагрегацию частиц и достаточно равномерную подачу дисперсного порошка в объем трубы, что повышает воспроизводимость результатов.

Установка, схематически представленная на рис. 1, состоит из вертикальной стеклянной трубы 2 с внутренним диаметром 56,6 мм и высотой 1600 мм, насоса-вентилятора 5, циркуляционных трубок 3, электродов источника воспламенения 4, помещенных в боковой камере, ртутного манометра, устройства для подачи порошка 1, состоящего из стеклянного дозатора с сеточным дном, емкости с сильфонной перегородкой, электромагнитного вибратора и электрического генератора.

Для создания требуемой концентрации порошка в труbe подбирался режим работы дозатора варьированием частоты пульсации и проходного сечения сетки дозатора в соответствии с градуировочными графиками, построеннымными в координатах частота пульсации — концентрация порошка для каждого вещества.

Концентрация порошка в труbe контролировалась взвешиванием осевших частиц в пробоотборнике определенного объема. Затем стеклянная труба герметизировалась сверху пробкой, снизу — пришлифованной пластиной, эвакуировалась, и в ней по парциальным давлениям составлялась метано-воздушная смесь заданного состава. После перемешивания смеси снималась верхняя пробка и устанавливалось дозирующее устройство.

При помощи генератора обеспечивалось равномерное просеивание исследуемого порошка через сетку в реакционный сосуд с требуе-

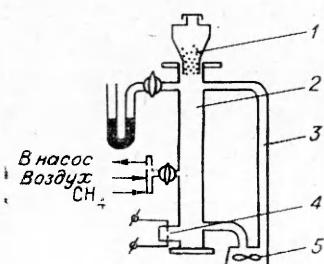


Рис. 1. Схема установки по определению влияния добавок солей на область воспламенения метана.

мым расходом. После достижения заданной концентрации дисперсного вещества по всей высоте трубы производилось поджигание газовой смеси индукционной искрой от высоковольтного индуктора типа ИВ-100 по правилам ГОСТ 13919—68. Определялась минимальная концентрация порошка в горючей смеси (W), при которой пламя переставало распространяться по всей высоте трубы. Эта W соответствовала средней величине между концентрациями, отличающимися не более чем на 0,05 г/л, при одной из которых происходило подавление пламени, а при другой оно распространялось по всей трубе. Специальными опытами было показано, что наибольшая относительная неравномерность распределения аэровзвеси имелась в верхней половине трубы и не превышала 15%. Скорость подачи порошка в течение 3—5 с, т. е. на протяжении времени, достаточного для опыта, воспроизводилась с точностью $\pm 5\%$.

Оценивалось также влияние пульсации дозатора на процесс распространения метано-воздушного пламени. Результаты опытов показали, что наиболее интенсивная пульсация увеличивает на 25% видимую скорость распространения пламени при содержании метана в смеси до 10—11% и уменьшает на 10% при содержании метана 6÷9%. При этом область воспламенения изменялась незначительно: от 5,3 до 6% в случае белых смесей и от 14,3 до 14% для боратных. При обработке опытных данных учитывалось влияние пульсации.

Размер частиц всех исследуемых солей составлял 50—63 мкм, а некоторых из них (NaCl и Na_2CO_3) также и 100—160 мкм. Дисперсность частиц контролировалась микроскопом МИН-9. С помощью прибора ПСХ-4 определялась удельная поверхность. Порошки перед опытом высушивались при температуре $55 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты исследования гасящего действия порошков представлены на рис. 2. Здесь для сравнения приведена также кривая, ограничивающая область воспламенения метано-воздушных смесей при воздействии на них дифрометрафторэтана, обладающего весьма высокой флегматизирующей эффективностью [10, 13]. Как видно из рис. 2, некоторые из солей, как, например, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подавляют пламя стехиометрических смесей метана в воздухе даже при меньших весовых концентрациях, чем $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$; другие же соли, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CO_3 — при значительно больших концентрациях.

При сравнении активностей различных порошков, по-видимому, необходимо учитывать удельную поверхность частиц. Поэтому в настоящей работе в качестве меры огнетушащей способности использовалось произведение удельной поверхности частиц S на их концентрацию в экспериментальной точке W . Исследования влияния дисперсности солей на огнетушащую эффективность на примере NaCl и Na_2CO_3 показали, что с увеличением размера частиц возрастает весовая концентрация аэровзвеси, необходимая для подавления пламени, однако величина WS с увеличением размера частиц изменялась незначительно.

На рис. 3 приведены области воспламенения метано-воздушных смесей в зависимости от величины поверхности взвешенных частиц солей в единице объема смеси WS , а в табл. 1 — данные по огнетушащей эффективности солей (см.

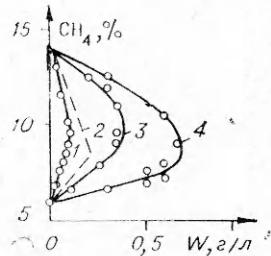


Рис. 2. Области воспламенения метано-воздушных смесей в зависимости от концентрации добавок галоидоалкила и солей дисперсностью 50—63 мкм.
1 — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — CrF_4Br_2 ;
3 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 4 — K_2CO_3 .

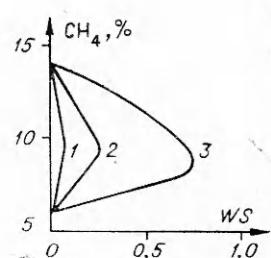


Рис. 3. Область воспламенения метано-воздушной смеси в зависимости от величины поверхности взвешенных частиц в единице объема WS .
1 — $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
3 — K_2CO_3 .

Таблица 1

Вещество	Размер частиц, мкм	S , $\text{см}^2/\text{г}$	$w \cdot 10^3$, $\text{г}/\text{см}^3$	wS , см^{-1}
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50—63	854	0,09	0,08
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50—63	720	0,35	0,25
K_2SO_4	50—63	600	1,68	1,02
KCl	50—63	700	0,84	0,59
K_2CO_3	50—63	1070	0,70	0,75
KHCO_3	50—63	865	1,00	0,86
NaCl	50—63	1235	0,15	0,18
NaCl	60—100	506	0,33	0,16
Na_2CO_3	50—63	3300	0,20	0,66
Na_2CO_3	60—100	1050	0,52	0,55
Na_2CO_3	100—160	1950	0,49	0,78
Na_2SO_4	50—63	680	1,00	0,68
NaF	50—63	538	1,40	0,76
NaHCO_3	50—63	1350	0,70	0,95
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	50—63	654	2,00	1,30
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	65—100	950	0,30	0,28
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50—63	1300	0,625	0,81

рис. 2). Для сопоставления данных по огнетушащей эффективности диспергированных солей со значениями коэффициентов гетерогенной рекомбинации активных центров на поверхности этих солей необходимо, чтобы рекомбинация протекала в кинетической области или во всяком случае не в диффузационной области.

Известно [14], что условием протекания процесса гетерогенной рекомбинации в области, не лимитируемой диффузией активных частиц к стенке, является выражение

$$\gamma l/\lambda < 1, \quad (1)$$

где γ — коэффициент гетерогенной рекомбинации; l — расстояние между частицами при концентрации взвеси, обеспечивающей подавление пламени; λ — длина свободного пробега атомарных частиц. Расстояние между частицами определяется из выражения

$$\frac{1}{l} \sqrt[3]{\frac{w_c}{\rho \cdot 4/3 r^3 \pi}},$$

где w_c — огнетушащая концентрация; ρ — удельный вес порошка; r — радиус частиц порошка.

Таблица 2

Вещество	$1/w_c S$, см^{-1}	K_c , с^{-1} ($T=293\text{K}$)	K_h , с^{-1} ($T=800\text{K}$)
KCl	1,70	—	121,0
Na_2SO_4	1,47	37,00	41,2
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,23	23,66	—
NaHCO_3	1,05	19,52	—
K_2SO_4	0,98	8,32	10,32

В настоящих опытах условие (1) выполняется в случае порошков KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, на которых изучалась также гетерогенная рекомбинация. В табл. 2 сопоставляются величины $1/w_c S$ с константами скорости рекомбинации ато-

мов кислорода. Видно, что $1/w_c S$ меняется симбатно с величиной K_{ret} . На поверхностях KCl и Na₂SO₄ изучалась также рекомбинация атомов H при 800 К. И в этом случае K_{ret} и $1/w_c S$ меняются симбатно.

Приведенные данные, таким образом, указывают на корреляцию между тушащей способностью порошков и константами скорости гибели атомов H и O на поверхности этих веществ. Введение порошков приводит к некоторому снижению температуры. По данным работы [15], при концентрации порошка NaHCO₃, близкой к тушащей, температура пламени падает на 70—75°C, а в случае применения термических ингибиторов — до 300°C [4].

Это обстоятельство показывает, что в процессе тушения пламени порошками наряду с химическим фактором подавления пламени определенная роль принадлежит теплопотерям за счет напрева частиц пыли. Этот эффект особенно заметен в случае химически инертных в отношении рекомбинации веществ (Al₂O₃, Pb₂O₅). При этом расход таких солей для подавления распространения пламени намного превышает огнетушащую концентрацию химических ингибиторов, какими являются соли неорганических кислот.

Поступила в редакцию
8/XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Rosser, S. Inami, H. Wise. Combustion and Flame, 1963, 7, 2, 107.
2. R. Friedman, J. Levy. Combustion and Flame, 1963, 7, 2, 195.
3. H. Wise, W. A. Rosser. 9-th Symposium (International) on Combustion. New York—London, 1963.
4. M. Devitte, J. Vrebosch, A. Van Tiggelen. Combustion and Flame, 1964, 8, 4.
5. Л. А. Гоголь, К. М. Кононенко и др.—В сб.: Ингибиование цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971.
6. А. Н. Баратов, Л. П. Вогман.—В сб.: Ингибиование цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971.
7. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филиппов. Кинетика и катализ, 1972, XIII, 6.
8. В. В. Азатян, А. Н. Баратов и др. Материалы III Всесоюзной научно-технической конференции по процессам горения и проблемам тушения пожаров, ч. II. ВНИИПО, 1973.
9. Н. И. Горбань, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян. Докл. АН ССР, 1961, 139, 1141.
10. В. М. Кучер. Инф. сб. ВНИИПО, № 10. М., 1973.
11. С. И. Грибкова, А. С. Предводитель. ЖТФ, 1937, VII, 18—19.
12. О. М. Тодес, К. К. Ионушас и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 204.
13. А. Н. Баратов, В. И. Макеев. Пожарное дело, 1973, 11, 24.
14. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
15. R. A. Dodding, R. F. Simmons, A. Stephens. Combustion and Flame, 1970, 15, 313.

УДК 662.612+535.34

СПЕКТРАЛЬНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ОБЛАСТИ СПЕКТРА 2,0—5,5 МКМ

Л. П. Бахир, О. Б. Жданович

(Минск)

При сжигании жидкого углеводородных топлив в камерах сгорания газотурбинных двигателей значительное увеличение полноты сгорания достигается путем повышения интенсивности перемешивания в зоне