

## ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях.— Ереван, 1975.
2. Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений.— Ереван, 1986.
3. Williams K. G., Johnson J. E., Carhart H. W. // 7th Symp. (Intern.) on Combustion, 1959.
4. Bradley J. N., Jones G. A., Skirrow G. et al. // 10th Symp. (Intern.) on Combustion, 1968.
5. Griffiths J. F., Skirrow G., Tipper. Comb. Flame, 1969, 13, 2, 195.
6. Halstead M. P., Prothero A., Quinn. Comb. Flame, 1973, 20, 2, 211.
7. Апоян А. К., Арутюнян Г. А., Арируни Г. К. и др. Арм. хим. журн., 1986, 39, 2, 77.
8. Азатян В. В., Арутюнян Г. А. Докл. АН СССР, 1978, 238, 1, 119.
9. Азатян В. В. Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук/ИХФ АН СССР.— М., 1978.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
11. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1986, 289, 84, 896.
12. Фристром Р. Н., Вестенберг А. А. Структура пламени.— М.: Metallurgia, 1969.
13. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П. и др. Арм. хим. журн., 1983, 36, 1, 59.
14. Artsruni G. K., Beybutyan M. A., Nalbandyan A. B. Oxid. Communications, 1983, 5, N 1—2.
15. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А. и др. Кинетика и катализ, 1985, XXVI, 4, 993.
16. Чалтыкян М. Т., Лазарев Э. Г., Газарян К. Г. и др. Арм. хим. журн., 1985, 38, 10, 665.

Поступила в редакцию 30/VI 1987,  
после доработки — 18/VII 1988

УДК 536.46 : 614.834

## ИНГИБИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПЛАМЕН ПОРОШКОВЫМИ СОСТАВАМИ

*Е. И. Губин, И. Г. Дик, А. Ю. Крайнов*

*(Томск)*

Порошки находят широкое применение в практике пожаротушения и огнепреграждения [1—3]. В зависимости от материала механизм подавления газовых пламен диспергированными составами может быть обусловлен либо тепловым взаимодействием твердой и газовой фаз, либо химическим ингибированием или их сочетанием [3, 4]. В [5, 6] в качестве тушащего порошка использовались кремнесодержащие вещества, и механизм подавления газового пламени такого рода порошками в [4, 7, 8] объясняется инерционностью теплообмена твердой и газовой фаз.

Более широкое применение в пожаротушении нашли порошковые составы комбинированного воздействия, которые наряду с балластированием понижают температуру газа за счет эндотермических реакций разложения твердой фазы и разбавления газообразными продуктами терморазложения исходной горючей смеси. В соответствии с теплодиффузионным механизмом распространения пламени понижение температуры ведет к замедлению скорости химической реакции горения и понижению скорости пламени.

Рассмотрим с этих позиций механизм процесса взаимодействия ингибитора с горячим газом. Пусть частицы радиуса  $r_0$ , равномерно распределенные в объеме со счетной концентрацией  $N_0$ , взаимодействуют с волной горения, в которой происходит реакция химического превращения (концентрация горючего  $\eta = m_r/m_0$ , где  $m_r$ ,  $m_0$  — масса горючего текущая и начальная) с тепловым эффектом  $Q$  на единицу начальной

плотности  $\rho_0$  и скоростью реакции  $\eta k_{\Gamma}^0 \exp(-E_{\Gamma}/RT_{\Gamma})$ , где  $k_{\Gamma}^0$ ,  $E_{\Gamma}$ ,  $T_{\Gamma}$  — предэкспонент, энергия активации и температура газа. Приток тепла в частицу  $4\pi r \lambda_{\Gamma} \text{Nu}(T_{\Gamma} - T_{\kappa})$  стимулирует химическое разложение, так что масса частицы убывает пропорционально  $4\pi r^2 \rho_{\kappa} k_{\kappa}^0 \exp(-E_{\kappa}/RT_{\kappa})$  ( $r$ ,  $\rho_{\kappa}$ ,  $k_{\kappa}^0$ ,  $E_{\kappa}$ ,  $T_{\kappa}$ ,  $\lambda_{\Gamma}$ ,  $\text{Nu}$  — радиус, плотность, предэкспонент, энергия активации и температура конденсированной фазы, коэффициент теплопроводности газа, число Нуссельта). Реакция разложения идет с поглощением тепла  $q$ , что препятствует росту температуры частицы. Продукт реакции терморазложения ингибитора (в простейшем случае) — инертный газ, который разбавляет исходную горючую смесь.

Математическая запись задачи в одномерной постановке будет иметь вид законов сохранения энергии для газа и частиц, уравнения сохранения массы системы газ — частицы, уравнения для концентрации горючего газа и закона изменения массы твердой фазы:

$$c_{\Gamma} \frac{\partial(\rho_{\Gamma} T_{\Gamma})}{\partial t} = \lambda_{\Gamma} \frac{\partial^2 T_{\Gamma}}{\partial x^2} + \rho_0 Q \eta k_{\Gamma}^0 e^{-E_{\Gamma}/RT_{\Gamma}} - 4\pi r \lambda_{\Gamma} \text{Nu} N(x) (T_{\Gamma} - T_{\kappa}) - \frac{4}{3} \pi \rho_{\kappa} c_{\kappa} T_{\kappa} \frac{dr^3}{dt} N(x), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} - \eta k_{\Gamma}^0 e^{-E_{\Gamma}/RT_{\Gamma}}, \quad (2)$$

$$\frac{4}{3} \pi \rho_{\kappa} c_{\kappa} \frac{\partial(r^3 T_{\kappa})}{\partial t} = 4\pi r \text{Nu} \lambda_{\Gamma} (T_{\Gamma} - T_{\kappa}) + 4\pi r^2 q \rho_{\kappa} k_{\kappa}^0 e^{-E_{\kappa}/RT_{\kappa}} + \frac{4}{3} \pi \rho_{\kappa} c_{\kappa} T_{\kappa} \frac{dr^3}{dt}, \quad (3)$$

$$\frac{4}{3} \pi \rho_{\kappa} \frac{dr^3}{dt} = -4\pi r^2 \rho_{\kappa} k_{\kappa}^0 e^{-E_{\kappa}/RT_{\kappa}}, \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \left( \rho_{\Gamma} + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\kappa} N(x) \right) = 0, \quad (5)$$

где  $N(x)$  — распределение счетной концентрации;  $D$  — коэффициент диффузии, который предполагается равным коэффициенту температуропроводности газа;  $\bar{K}$  — универсальная газовая постоянная.

Адиабатическая равновесная температура смеси может быть найдена из (1) — (5):

$$T_{+} - T_{-} = \frac{Q + qB}{c_{\Gamma} + Bc_{\kappa}} \quad (6)$$

( $B = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_{\kappa} N_0 / \rho_{\Gamma}$  — массовая концентрация ингибитора). При  $B \rightarrow 0$  (6) стремится к адиабатической температуре горения исходной горючей смеси. С ростом  $q$  (при  $B \neq 0$ ) адиабатическая равновесная температура смеси падает и соответственно уменьшается скорость пламени.

Вообще говоря, термодинамически равновесная температура (6) не определяет скорость пламени в двухфазной среде [7, 8], поскольку из-за инерционности теплообмена между фазами горение газа может протекать при температуре гораздо выше  $T_{+}$  из (6). С увеличением размера частиц (размер в (6) не входит) температура пламени приближается к своему адиабатическому значению  $T_a = T_{-} + Q/c_{\Gamma}$ .

В данной работе для анализа математической модели в качестве горючей среды рассматривалась газовая фаза с параметрами, близкими к смеси метана с воздухом (6%  $\text{CH}_4$  + воздух) [9]:  $T_a = 1790$  К,  $E_{\Gamma} = 57$  ккал/моль,  $Q = 506,6$  ккал/г,  $a_{\Gamma} = 0,3$  см<sup>2</sup>/с,  $c_{\Gamma} = 0,34$  ккал/(г · К),  $k_{\Gamma}^0 = 5,4 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup>.

В качестве ингибиторов рассматривались порошки:

а) с низкой величиной  $E_{\kappa}$ , аналогом которых может служить хлористый аммоний [10, 11] ( $E_{\kappa} = 17,8$  ккал/моль,  $c_{\kappa} \approx 0,3$  ккал/(г · К),  $q = -0,42$  ккал/г,  $\rho_{\kappa} = 1,5$  г/см<sup>3</sup>,  $k_{\kappa}^0 = 10^8$  см · с<sup>-1</sup>);

б) со средней величиной  $E_k$  (прототип — кальцит [10, 11];  $E_k = 43$  ккал/моль,  $c_k \approx 0,3$  кал/(г·К),  $q = -0,428$  ккал/г,  $\rho_k = 2,7$  г/см<sup>3</sup>,  $k_k^0 = 10^{10}$  см·с<sup>-1</sup>);

в) порошок с бесконечно большой энергией активации терморазложения, близкий по своим физическим свойствам кремнийсодержащему веществу ( $c_k \approx 0,3$  кал/(г·К),  $\rho_k = 2,7$  г/см<sup>3</sup>).

Из (6) следует, что при использовании в качестве ингибиторов порошков а — в при  $B = 0,1$  падение температуры пламени в метановоздушной смеси составит 537, 536 и 421 К соответственно. В [12] отмечалось, что в случае применения термических ингибиторов при тушении пламени метана температура его в зоне горения падала примерно на 300 К. Для указанной горючей смеси и данных ингибиторов варьируемыми параметрами, определяющими тушащую эффективность порошка, будут начальный размер частиц  $r_0$  и массовая концентрация твердой фазы  $B$ .

Исходная система при численной реализации была преобразована к безразмерному виду, поэтому графический материал представлен в следующих безразмерных переменных:  $\Theta_k = E_r(T_k - T_a)/RT_a^2$  — температура конденсированной фазы;  $\Theta_r = E_r(T_r - T_a)/RT_a^2$  — температура газовой фазы;  $\xi = r \left| \left( \frac{\lambda_r RT_a^2 \exp(E_r/RT_a) c_r}{c_r^0 E_r} - \frac{Qk_r^0}{Qk_r^0} \right)^{1/2} \right.$  — текущая координата;  $v = r^3/r_0^3$  — текущий объем частицы;  $\omega = \left( \frac{RT_a^2 \exp(E_r/RT_a)}{E_r} - \frac{c_r^2 \rho_0}{\lambda_r} \right)^{1/2} \frac{dx}{dt} \Big|_{\eta=0,5}$  — скорость пламени, которая понималась как скорость перемещения координаты половинного превращения исходного реагента  $\eta$ .

Рассмотрим две модельные задачи, которые дают возможность описать достаточно распространенные ситуации в лабораторной практике при определении тушащей эффективности ингибиторов.

### Нестационарное взаимодействие волны горения с облаком ингибитора

Пусть установившаяся волна горения взаимодействует с облаком распыленного ингибитора (граница запыления  $x_0$ ). Тогда начальные и граничные условия для (1) — (5) примут вид

$$N(x) = N_0 \text{ при } x \geq x_0; \quad N(x) = 0 \text{ при } x < x_0; \quad (7)$$

$T_r(x, 0) = T_-$ ;  $r(0) = r_0$ ;  $\eta(x, 0) = 1$ ;  $\rho_r(0) = \rho_0$ ;  $T_r(x, 0) = (T_a - T_-) \times \exp(-xc_r \rho_r / \lambda_r u_a) + T_a$  — профиль Михельсона [9];  $u_a$  — адиабатическая скорость горения;

$$\frac{\partial T_r(\infty, t)}{\partial t} = \frac{\partial \eta(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial \eta(\infty, t)}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Непрерывность действий источника тепла задавалась соотношением  $T_r(0, t) = T_a$ .

Система (1) — (5), (7), (8) решалась численно с использованием неявной разностной схемы с первым порядком точности относительно шага по времени и вторым по координате на сгущающейся в зоне интенсивного тепловыделения сетке. Для тестирования расчетной программы сопоставляли численные результаты с аналитическим решением о выравнивании температур нереагирующих сред с заданными начальными условиями, а также установившуюся скорость горения для незапыленного газа с асимптотической формулой [9], а для газа с частицами — с результатами [7]. Погрешность расчетов не превышает 5—7 %.

Динамика скорости горения  $\omega$  для трех видов тушащих порошков при различных значениях  $r_0$  и  $B$  показана на рис. 1. Волна горения,

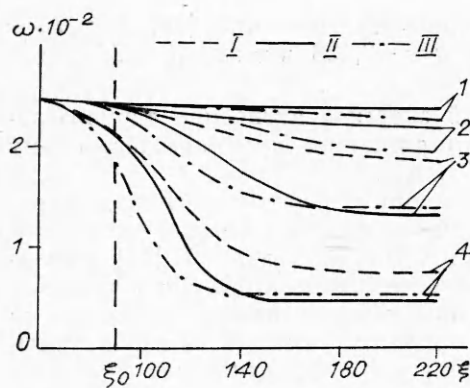


Рис. 1. Глубина падения скорости горения  $\Delta\omega$  в зависимости от  $V$  и  $r_0$ .

Ингибиторы: I — с бесконечно большой энергией активации терморазложения; II — со средней величиной  $E_K$ ; III — с низкой величиной  $E_K$ .  $V$ : 1, 3 — 0,05, 2, 4 — 0,5;  $r_0$ , мкм: 1, 3, 4 — 10, 2 — 100.

встречая на своем пути область запыления ( $\xi \geq \xi_0$ ), за счет потерь тепла в конденсированную фазу уменьшает свою скорость до некоторого установившегося значения. Глубина падения  $\Delta\omega$  тем значительнее, чем больше  $V$  и меньше  $r_0$ . Наиболее ярко это проявляется для порошка с наименьшей величиной  $E_K$ . Характерная толщина слоя взвеси  $\Delta l$ , где происходит перестройка пламени, может служить характеристикой при создании пылевой завесы, необходимой для огнепреграждения. Из трех исследованных составов максимальный эффект получен для порошка, близкого по своим физико-химическим свойствам к хлористому аммонiu.

Необходимо отметить, что частицы с  $r_0 = 100$  мкм независимо от материала порошка имеют незначительные тушащие свойства. Это связано с тем, что ингибитор (в данном случае с низкой энергией активации терморазложения) не успевает прогреться в зоне интенсивных химических реакций до необходимых температур термического разложения (рис. 2, а). Для порошковых составов с более высокой энергией активации терморазложения картина аналогичная. Структура установившегося фронта пламени в запыленной области для мелких частиц ( $r_0 = 10$  мкм) показана на рис. 2, б. Особенностью взаимодействия терморазлагающегося порошка с газовым пламенем является наличие температурного плато в твердой фазе, существование которого обязано квазиравновесию между тепловым потоком из газа и затратами тепла на термическое разложение. По мере уменьшения  $r_0$  теплопередача увеличивается, а количество тепла на разложение уменьшается, что приводит к срыву квазистационара и выравниванию температуры фаз. Для достаточно мелких частиц стадия квазистационарного теплового режима частицы происходит вблизи зоны газового горения. Для крупных эта стадия выносится далеко за пределы пламени, фактически не влияя на горение. Квазистационарная температура определяется кинетикой разложения и практически не зависит от начального размера конденсированной фазы и массовой концентрации.

#### Распространение пламени из очага, заполненного ингибитором

Пусть в очаг выгоревшего газа, линейный размер которого  $L$ , и окружающее его пространство вбрасывается облако ингибитора. В зависимости от массовой концентрации и размеров частиц волна горения из очага либо будет распространяться по запыленному газу, либо произойдет потухание. Цель задачи — нахождение связи  $L$  с параметрами  $V$  и  $r_0$  в критических условиях. Уравнения, описывающие данную физическую модель, будут иметь вид (1) — (5). Начальные и граничные условия:

$$T_{\Gamma}(x, 0) = \begin{cases} T_a, & x \geq L, \\ T_{-}, & x < L, \end{cases} \quad \eta(x, 0) = \begin{cases} 0, & x \leq L, \\ 1, & x > L, \end{cases}$$

$$T_K(x, 0) = T_{-}, \quad r(0) = r_0, \quad \rho_{\Gamma}(0) = \rho_0, \quad N(x) = N_0,$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0, \infty} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=0, \infty} = 0.$$

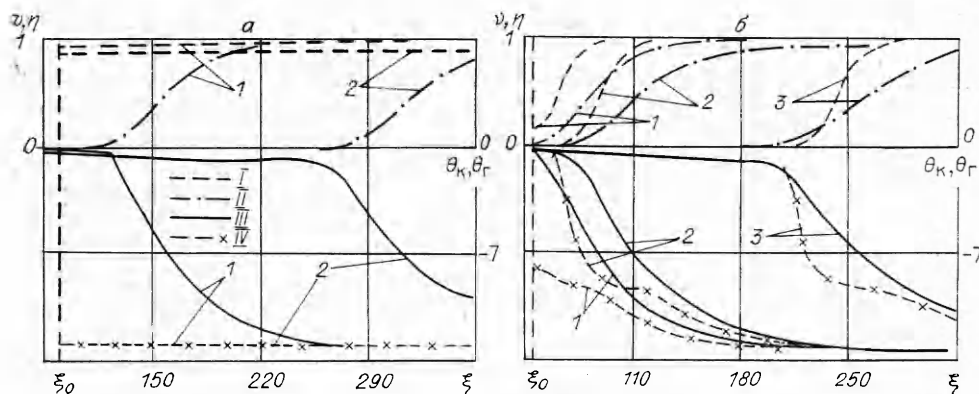


Рис. 2. Структура установившегося фронта пламени в области, запыленной ингибитором, в разные моменты времени.

а) порошок с низкой энергией активации терморазложения,  $B = 0,5$ , безразмерное время  $\tau = 6075,0$  (1) и  $15188,0$  (2); б) порошок с высокой энергией активации терморазложения,  $B = 0,05$ ,  $\tau = 3037,5$  (1),  $4252,5$  (2) и  $15188,0$  (3). I — невыгоревший объем частицы ингибитора  $v$ ; II — концентрация исходного реагента  $\eta$ ; III — температура газовой фазы  $\theta_r$ ; IV — температура конденсированной фазы  $\theta_k$ .

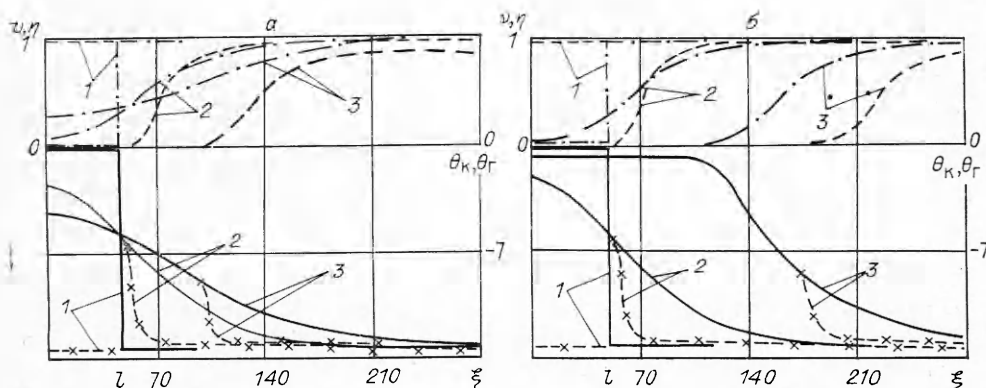


Рис. 3. Структура очага, заполненного ингибитором с низкой энергией активации терморазложения, меняющаяся во времени (обозначения кривых см. на рис. 2). а) режим потухания,  $l = 47,5$ ,  $\tau = 0$  (1),  $1518,8$  (2),  $4556,3$  (3); б) режим развитого горения,  $l = 50,0$ ,  $\tau = 0$  (1),  $1518,8$  (2),  $9112,5$  (3).

Расчеты, проведенные на ЭВМ, позволили получить динамику волны горения из очага, заполненного дисперсным составом, и на основании этого найти критический размер очага  $l_*$  для каждого вида тушащих порошков при заданных значениях  $B$  и  $r_0$ .

Структура фронта пламени из очага, заполненного ингибитором а с  $B = 0,01$  и  $r_0 = 10$  мкм, в разные моменты времени показана на рис. 3. В режиме потухания, когда линейный размер очага  $l < l_*$  (рис. 3, а), энергии, запасенной в нем, недостаточно для развития устойчивого горения. Со временем температура газа в центре очага монотонно падает, а концентрация реагента увеличивается вследствие более быстрого перемешивания несгоревшей и свежей смеси по сравнению со скоростью ее выгорания. С ростом размера очага  $l \geq l_*$  (рис. 3, б) энергии, запасенной в нем, становится достаточно для формирования установившегося фронта реакции. Газ в центре очага не остывает, а стремится к равновесной температуре смеси. Аналогичная качественная картина взаимодействия очага с распыленными частицами отмечена и для порошка б. В результате численного эксперимента найдены величины  $l_*$  по отношению к размерам очага незапыленного газа  $l_0$  для соответствующих параметров ингибирующих порошков (см. таблицу).

Можно предположить, что в критических условиях зажигания размер очага должен быть пропорционален тепловой ширине пламени, ко-

Порошок	$l_*/l_0$ при $B$		
	0,01	0,05	0,10
а	2,95	>12	>20
б	1,0	1,24	3,70
в	1,0	1,15	1,46

торая в свою очередь обратно пропорциональна скорости пламени. Отсюда следует, что должно быть  $l_*/l_0 \approx u_a/u_\infty$  ( $u_a$  — адиабатическая скорость горения,  $u_\infty$  — установившаяся скорость горения запыленного газа). В работе такого соответствия обнаружить не удалось. Так, для порошков а и б ввиду небольшой разницы в тепловых эффектах реакции термического разложения  $q$  их скорости  $u_\infty$  практически равны (см. рис. 1 и (6)), а значения  $l_*$  разнятся почти на порядок (при  $B \geq 0,05$ ). Такой факт объясняется существенным отличием в кинетических параметрах дисперсных составов, что необходимо учитывать при выборе тушащих средств. Для частиц с  $r_0 = 100$  мкм независимо от материала порошка вследствие инерционности прогрева  $l_* = l_0$  при любых значениях  $B$  (см. рис. 2, а).

В [13—15], где приведены данные по подавлению газовых пламен порошковыми ингибиторами, отмечается, что при фиксированных  $B$  и  $r_0$  наилучшими тушащими свойствами обладает инертная пыль, затем пыль ракушечника (близкая по составу к кальциту), далее бикарбонаты, а наибольшей тушащей эффективностью (почти в 20 раз по сравнению с инертной пылью) обладали смеси, в которых присутствовала мочеви́на, что качественно согласуется с результатами теории.

Учитывая, что терморазлагающиеся порошки самостоятельно или в комбинации с другими диспергированными составами нашли широкое применение в практике пожаротушения и огнепреграждения, построенная математическая модель процесса ингибирования такого рода порошками может служить методической основой при оценке эффективности тушащего состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Исавкин И. В. Средства порошкового пожаротушения.— М.: Стройиздат, 1983.
- Баратов А. И., Иванов Е. И. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности.— М.: Химия, 1979.
- Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами.— М.: Химия, 1980.
- Абдуррагимов И. М., Говоров В. Ю., Макаров В. Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров.— М., 1980.
- Грибкова С. И., Предводителев А. С. ЖТФ, 1937, VII, 18—19, 1801.
- Шорин С. И., Балин В. А. // Вопросы теории горения: Тр. Общественного семинара по теории горения.— М.: Наука, 1970.
- Крайнов А. Ю., Дик И. Г., Губин Е. И. и др. // Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем: Тез. докл. XIV Всесоюз. конф.— Одесса, 1986.— Т. 2.
- Губин Е. И., Дик И. Г. ФГВ, 1987, 23, 6.
- Зельдович Я. В., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
- Фялко М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе.— Томск: ТГУ, 1981.
- Уэндландт К. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.
- Баратов А. И., Вогман Л. П., Кобзарь В. И. и др. ФГВ, 1976, 12, 1, 72.
- Баратов А. И., Вогман А. П. Огнетушащие порошковые составы.— М.: Стройиздат, 1982.
- Рыжков В. С., Краснянский М. С. // Средства и способы пожаротушения: Сб. науч. тр.— М., 1981.
- Петрухин П. М., Нецепляев М. И., Качан В. И. и др. Предупреждение взрывов в угольных и сланцевых шахтах.— М.: Недра, 1974.

Поступила в редакцию 7/VII 1987,  
после доработки — 16/II 1988