

УДК 614.842.611

МЕХАНИЗМЫ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ

О. Г. ГОРОВЫХ, кандидат технических наук, доцент,
Ю. Г. ТУМАРОВИЧ, адъюнкт

Государственное учреждение образования «Институт повышения квалификации и переподготовки кадров МЧС Республики Беларусь»

В статье рассмотрены реакции, протекающие в пламени с образованием активных частиц, возможные механизмы взаимодействия радикалов с поверхностью порошковых огнетушащих составов, предложены дополнительные показатели, для определения ингибирующей эффективности минералов.

Ключевые слова: горение, огнетушащие порошковые составы, ингибирование, радикалы, цепная реакция.

Введение. Горение – сложное физико-химическое явление, при котором химические реакции в пламени представляют собой специфические процессы, развивающиеся по законам цепных реакций с участием активных центров:

- реакционно-способных валентно насыщенных веществ (H_2O_2);
- ионов (HO_2^-);
- свободных радикалов (HO_2^* , OH^*);
- и ионных радикалов (O_2^{*+}).

Все эти частицы имеют одиночные неспаренные электроны или не полностью насыщенные химические связи (OH^* , CH_3^* и т.д.).

Известно, что распространение пламени по горючей смеси происходит передачей из зоны пламени в свежую горючую смесь непрерывным потоком тепла и активных центров реакции горения. Например, при горении водородно-кислородной смеси происходят следующие реакции:



Прекратить процесс горение можно различными путями, один из которых: интенсивное торможение скорости химических реакций в пламени (ингибированием горения, дезактивация активных центров горения). Многочисленными исследованиями было установлено, что в основном, активными частицами, ответственными за передачу цепи при горении различных веществ, являются радикалы H^* , OH^* и CH_3^* .

Поэтому именно их взаимодействие с поверхностью частицы огнетушащего порошка необходимо изучать для того, чтобы вывести закономерности взаимодействия радикалов с поверхностью частицы порошка, и на основе этих закономерностей иметь возможность предсказывать использования того или иного минерального материала в качестве ингибитора реакции горения.

Основная часть. Известно что, протекание цепной разветвленной реакции в большой степени зависит от условий, при которых протекает реакция. Чем выше температура, при которой протекает реакция, тем более сильно разветвленной становится каждый элементарный акт (кратность разветвления растет), а также увеличивается количество выделяющихся активных частиц и радикалов [1].

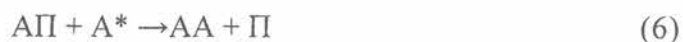
Практические исследования показали, что для тушения разгоревшегося очага пожара требуется большее количество порошкового материала, чем для тушения только возникшего, т.е. для большего количества возникающих активных частиц, требуется и большее количество активной поверхности порошка [2].

Реакции обрыва цепи могут происходить при столкновении активных частиц со стенками реакционного сосуда, при тройном соударении с частицей M, к которой переходит выделившаяся энергия, а также, при взаимодействиях с различными примесями и другими неактивными молекулами [1].

Известно, что скорость цепных реакций зависит от размеров, формы и материала реакционного сосуда (на его стенках происходит дезактивация частиц, т.е. обрыв цепи, от добавок посторонних веществ).

Можно предположить, что основным механизмом, приводящим к ингибированию реакции горения при введении порошкового огнетушащего состава, является стадия обрыва цепи на поверхности порошка, так называемое гетерогенное ингибирование.

Механизм гетерогенного ингибирования химическими порошками можно представить в виде следующих схем:



где A^* – активная частица;
 $П$ – твердая поверхность.

Процесс (5) наиболее вероятен при введении порошков в зону горения.

По закону действующих масс, скорость гетерогенных реакций возрастает с увеличением поверхности частиц участвующих в реакции. При этом вероятность столкновения активных частиц передачи цепи горения с молекулами примесных веществ M или поверхностью частиц порошка возрастает с увеличением объемной концентрации этих частиц или порошка (количество частиц/дм³), что приводит к росту обрывов цепи.

$$W=f(S) \quad (7)$$

где W – вероятность дезактивации частицы,
 S – площадь поверхности порошкового материала.

Взаимодействие активной частицы с поверхностью порошка (по теории А.А. Баландина) может быть следующим: образование устойчивого соединения активной частицы с поверхностью порошка, или адсорбция радикала активной частицы. При адсорбции радикала возможно:

- электростатическое взаимодействие катионов и анионов поверхности с радикалами;
- индуцирование дипольного момента у радикала, с последующим взаимодействием с катионами и анионами поверхности;
- гидратация поверхности порошка ОН группами;
- совместная дезактивация радикалов на поверхности порошка (например, $H^{\cdot} + OH^{\cdot}$).

Традиционно считается [3], что эффективность порошковых ингибиторов тем выше, чем легче они способны отдавать электрон радикалам. Поэтому полярные соединения более эффективны, чем ковалентные. И хотя это предположение неоднократно подтверждалось экспериментально, механизм данного процесса может быть не в передаче электрона от поверхности порошка, а в установлении взаимодействия электронного поля поверхности порошка с неспаренным электроном активной частицы.

Механизм гетерогенного ингибирования опирается на представление об активных центрах, участках на поверхности ингибитора, где совершается акт химического взаимодействия. Считается, что потенциальная энергия кулоновского взаимодействия индуцированных диполей радикалов с поверхностью огнетушащего порошка будет различной в зависимости от места присоединения наведенного диполя радикала на поверхности кристалла порошка. Эта энергия будет наименьшей – при присоединении диполя к нетронутой плоскости и наибольшей при адсорбции на энергетически активных центрах. Энергетически выгодно, чтобы диполь попал в соответствующую ионную вакансию. Энергия взаимодействия наведенного диполя с решеткой будет выражаться формулой [4]:

$$1,774 \frac{e^2}{r} \times N - 0,066 \frac{e^2}{r} \times N = 1,678 \frac{e^2}{r} \times N \quad (8)$$

где r – радиус диполя активной частицы.

Предполагается, что соответствие параметров решетки минерала порошка и радикала способствует тому, что идет активная адсорбция радикала. При этом, чем больше соответствие параметров решетки, тем меньше работа адсорбции. В случае если радикал вдвое больше ионов минерала ($\text{CH}_3\text{-H}_2^*$ и т.п.), то адсорбции не будет, т.к. энергия связи одного полюса наведенного диполя радикала с решеткой будет положительной, а второго отрицательным и в целом энергия взаимодействия равна нулю.

При увеличении размера радикала от d до $2d$ энергия связи его с решеткой будет изменяться от $\frac{0,0662e^2}{r}$ до нуля.

С увеличением радиуса аниона соли в ряду: NaCl , NaBr , NaI , энергия гидратации убывает сильнее чем энергия кулоновского взаимодействия ионов [4], поэтому адсорбционная (огнетушащая) способность соединения возрастает, что подтверждено испытаниями [5]. С другой стороны, меньшая электронная плотность на ионе K^+ менее экранирует анионы решетки от взаимодействия с диполями радикалов горения, чем например ионы Na^+ в решетке соли её содержащей, чем можно объяснить наблюдающуюся большую ингибирующую способность солей калия по сравнению с солями натрия.

Энергия адсорбции радикалов на поверхности определяется, в основном значениями зарядов и радиусов ионов.

Различные технологические добавки также адсорбируются на поверхности кристалла порошка, уменьшая количество его активных центров, и нивелируя разницу в огнетушащей способности различных соединений.

Компенсация ионно-силового поля поверхности частиц солей щелочных металлов технологическими добавками (рисунок 1), например, гидрофобизаторами и др., влечет за собой снижение адсорбции активных радикалов на ионных кристаллах порошковых огнетушащих составов. Поэтому введение гидрофобизатора должно компенсироваться увеличением поверхности и скорости подачи порошка в зону горения.

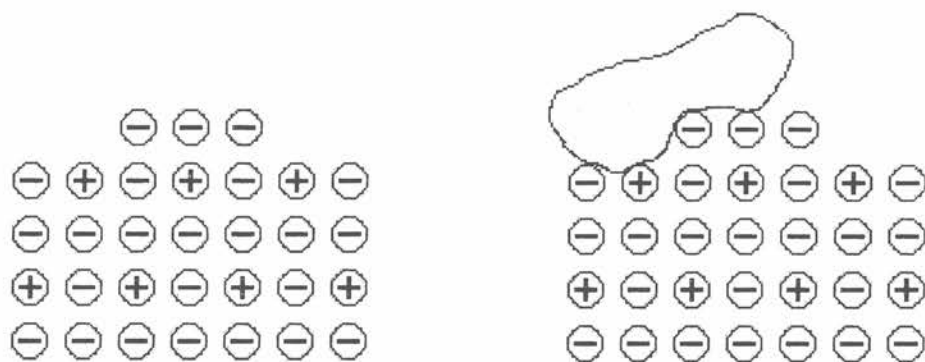


Рисунок 1 – Взаимодействие технологических добавок с активной поверхностью порошкового состава

Из различных форм закрепления радикалов на поверхности порошка наиболее вероятным при адсорбции радикалов допускают возможность дистраивания кристаллической решетки минерала (хлорида калия, хлорида натрия, фосфата натрия) структурно подобными ей радикалами. Считают, что это возможно благодаря тому, что параметры решетки (расстояние между анионами Cl^- в решетке $\text{KCl} = 4,44 \text{ \AA}$) близко совпадает с параметрами решетки образующегося на поверхности соединения радикала с минералами порошка, а также из-за близости радиусов K^+ ($1,33 \text{ \AA}$) и группы CH_3^* ($1,37 \text{ \AA}$).

Для обеспечения ингибирующего эффекта характерный размер радикала должен быть близок параметрам решетки минерала, на поверхности которого происходит сорбция данного радикала. Учитывая, что при горении различных горючих материалов, возникают широкий набор радикалов, например, таких как H^* , CH_3^* , HO^* , CH_2^* и т.д. можно сделать вывод, что огнетушащие порошковые составы должны быть полиминеральным с различными характеристическими размерами решетки, и, соответственно, с различной поверхностной энергией.

При одинаковой дисперсности глинистых материалов и ионных соединений типа KCl способность радикалов к взаимодействию с решеткой ионных соединений калия несравненно выше, чем с решеткой типа SiO₂. Однако, глинистые материалы легче истираются (измельчаются), а также так как адсорбционная способность глинистых частиц, определяется степенью не скомпенсированности электростатических сил атомов и ионов на поверхности и зависит от состава и структуры решетки минерала можно использовать глины обладающие широким полиминералогическим составом.

Уменьшение энергии связи, вследствие несоответствия между размерами ионов соли и наведенными диполями радикала будут влиять на огнетушащую эффективность, а при определенных размерах ионов этой энергии окажется недостаточно для прочного удержания радикала на поверхности порошка. Т.е. для образования прочно адсорбированного слоя радикалов должна быть минимальной разница между ионами соли и наведенным диполем радикала. В [7] отмечено, что адсорбция и деактивирующая способность возрастает на карбонатном ионе и падает на безкарбонатном, что также ранее было установлено [5].

Вопрос о нуклеофильности или электрофильности неспаренного электрона радикала остается еще недостаточно проработанным.

Достаточно длинная углеродная цепочка радикала, плохо сорбируется поверхностью, этот эффект был отмечен нами при проведении испытаний огнетушащей эффективности порошком «Вексон» различных паровоздушных смесей.

Кроме адсорбционных моделей, разработаны многочисленные кинетические механизмы ингибирования порошковыми материалами. Эти механизмы [6] объединяет то, что ингибирующее действие обусловлено реакцией рекомбинации радикалов H* и OH* с участием активной поверхности порошка. В настоящее время одной из самых полных и обоснованных кинетических моделей, является модель, разработанная группой профессора Ч. Вейтбука из Ливерморской национальной лаборатории США. При горении предварительно перемешанной кислородно-водородной смеси, в пламени основными носителями цепи, являются радикалы H* и OH*, а при горении предварительно перемешанных метано-кислородных или иных углеводородно-кислородных бедных пламен основными радикалами являются радикалы H*, OH*, CH₃*. Причем максимальная мольная доля $x(OH^*) = 0,002$; $x(H^*) = 0,001$, а в богатых смесях $x(OH^*) = 0,0045$; $x(H^*) = 0,0023$ [5]. Т.е. в богатых смесях концентрация

ОН*-радикалов ниже, а Н*-радикалов выше, чем в бедных. Это говорит об изменении механизмов протекания реакций, что характерно для цепных реакций, реагирующих на условия проведения реакции (давление и температуру [1]). Так как температура пламен богатых и бедных смесей отличается, то и последовательность элементарных реакций, время жизни радикала и механизм продолжения цепи изменяется.

Однако отмечено, что эффект ингибирования радикалов выше в богатых пламенах [6].

Условием гашения пламени, в том числе, является равенство времени пребывания активной частицы в зоне горения и времени химических реакций в этой зоне. При превышении времени нахождения активная частица вырождается и цепной процесс прерывается. Это условие определяет максимальный градиент скорости, который возможен для того или иного состава пламени, для обеспечения его существования. Это определяет и время витания частицы порошка в зоне горения, для обеспечения прохождения реакции между поверхностью порошка и активной частицей.

Если ввести понятие градиента скорости, – то он будет равен обратной величине времени пребывания частицы в зоне горения.

Введение в пламя порошкового материала, приводит к уменьшению градиента скорости a_{q0} (из-за роста времени нахождения частицы в зоне горения) до величины a_{q1} относительно его значения для пламен без добавки порошковых огнетушащих материалов.

Таким образом ингибирующее действие порошковых материалов обусловлено главным образом каталитическими циклами рекомбинации радикалов Н* и ОН* у активной поверхности порошковых материалов.

Электронные свойства объема кристалла зависят от трехмерной периодичности потенциала, потеря периодичности в одном измерении из-за наличия поверхности приводит к изменению электронных состояний поверхности и вблизи неё. Поэтому поверхностные электронные свойства отличаются от объемных. Отсутствие ближайших соседей с одной стороны от поверхностных атомов приводит к возникновению химических связей, которые не скомпенсированы снаружи от твердого тела и готовы вступить в химическое взаимодействие.

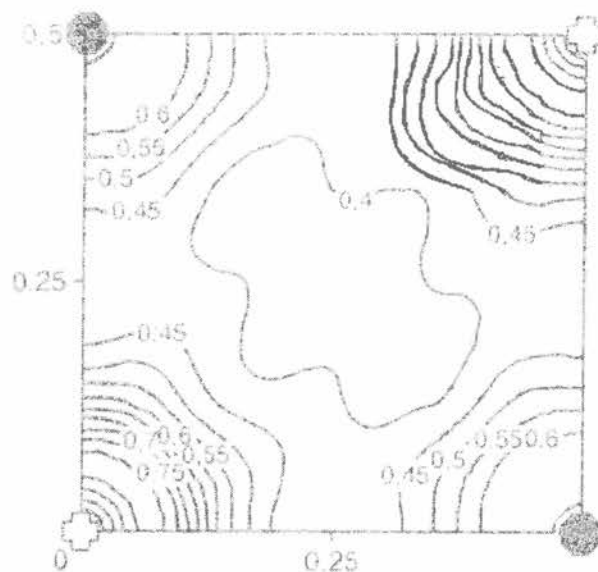


Рисунок 2 – Распределение электронной плотности в кристаллической решетке типа МА

Исследования последних лет о химической связи в твердых телах, в том числе и ионных кристаллов с кубической решеткой (галогениды щелочных металлов, используемые в качестве основы огнетушащих порошковых составов) выявили более сложную структуру распределения электронной плотности на поверхности кристалла, чем представлялось в более ранних работах. Выявление этой структуры проводили с использованием метода подрешеток.

На основании теории функционала локальной электронной плотности (ТФЛП) [8] были проведены вычисления самосогласованной электронной плотности подрешёток и кристалла в целом, а также рассчитана величина, характеризующая связь подрешёток – разностная плотность. Кроме этого были сформулированы принципы формирования химической связи на основе подрешеток, которые, возможно, могут характеризовать, в том числе, и возникновение адсорбционного взаимодействия различных активных радикалов горения с поверхностью решеток. В частности было выявлено, что в рядах соединений МА (М: Li, Na, K, Rb; А– Cl, Br) с решеткой NaCl происходит наложение плотностей подрешеток на узлах решетки, что приводит к анион-катионной гибридизации.

Для вычисления эффектов гибридизации между подрешетками ввели разностную плотность $\Delta\rho(r)$.

$$\Delta\rho(r)=\rho^{\text{крис}}(r)-\sum\rho_s^{\text{подр}}(r) \quad (9)$$

Карты $\Delta\rho(r)$ содержат как положительные, так и отрицательные значения, что дает наглядное представление о перетоке заряда между подрешетками. Отмечено, что электронная плотность подрешетки из атомов металла распределена практически равномерно по элементарной ячейке. Что может говорить о слабом влиянии катионной подрешетки на возникновение активных центров на поверхности кристалла, ответственных за ингибирование радикалов. Разностная плотность по абсолютной величине на 2 порядка меньше полной и подрешеточной плотности, но именно эта величина, возможно, и может быть ответственной за ингибирующий эффект поверхности кристалла порошка. Разностная плотность в щелочно-галогидных кристаллах является достаточно гладкой функцией и в основном сконцентрирована на позициях анионов, близка к нулю на позициях металла и отрицательна в межатомной области. Оксиды и сульфиды щелочно-земельных металлов имеют идентичное распределение электронной плотности. Отличие наблюдается только в количественных значениях величины $\Delta\rho(r)$. Однако, известно, что оксиды и сульфиды щелочно-земельных металлов ингибирующим действием на радикалы пламен не обладает. Разностная плотность сульфидов и оксидов имеет до трех максимумов разностной плотности вдоль линии связи металл- неметалл. Анализ роли подрешеток в формировании полной электронной плотности показывает, что это может явиться одной из возможностей определения ингибирующей эффективности различных неорганических веществ по структуре распределения и количественным значениям $\Delta\rho(r)$.

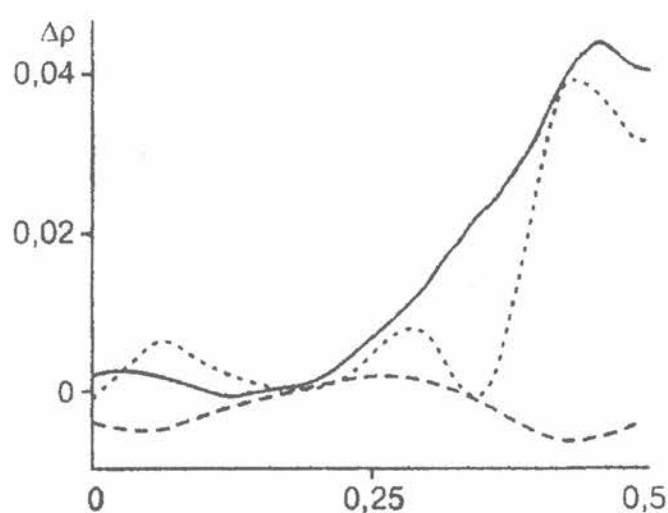


Рисунок 3 – Распределение разностной плотности вдоль линии связи металл-анион в МО (сплошная и пунктирная линии), МА (штриховая линия)

Состояние валентной зоны преимущественно ионных кристаллов формируется за счет состояния аниона [9]. Отсюда можно сделать вывод что катион в ионном соединении оказывает меньшее влияние на состояние валентной зоны, а значит и меньший ингибирующий эффект чем анион. Отмеченное в литературе более высокое ингибирующее действие солей калия, чем солей натрия связано, как указывалось в [2], с разницей удельных поверхностей изготовленных порошковых материалов.

Кинетическая теория газов показывает, что число молекул газа, падающих на единицу площади поверхности в единицу времени определяется формулой:

$$Z = b \times p \times (M_r \times T)^{-1/2}, \quad (10)$$

где p – давление газа над поверхностью,

M_r – относительная молекулярная масса газа,

T – температура газа, К,

b – универсальная постоянная ($b=2,63 \cdot 10^{24}$ моль·м⁻²·с⁻¹·К^{1/2}·Па).

Поскольку 1 атомный монослой соответствует примерно 10^{15} атомам на см² (при межмолекулярном расстоянии примерно 0,3 нм), нормальные условия приводят к образованию монослоя за 3 сек, если предположить, что каждый радикал закрепился на поверхности. Тогда, можно сделать вывод, что наименьшее время нахождения частицы порошка в зоне горения не должно быть менее 3 сек, отсюда можно рассчитать максимальный размер частицы порошка, который позволит частицы под суммарным воздействием сил тяжести и газодинамического напора не покинуть зону за этот критический промежуток времени.

Выводы. Для более точного предсказания ингибирующей способности порошковых огнетушащих материалов существующие механизмы и теории ингибирующего действия могут быть дополнены анализом разностной электронной плотности поверхности кристаллов порошковых материалов

Литература

1. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: «Химия», - 1990, – 352 с.
2. Гайз А.Б. Борьба с пожаром природного газа. // Переработка углеводородов – 1978, № 8, с. 13-17.

3. Баратов А.Н., Вогман Л.П. Огнетушащие порошковые составы. М.: Стройиздат, 1982, с.72.
4. Александрович Х.М. – Химические основы применения поверхностно-активных веществ при получении хлористого калия и сильвинита. Диссертация. Мн., 1969.
5. Шрайбер Г., Порст П. Огнетушащие средства. М.: Стройиздат, 1975, 236с.
6. Князьков Д.А. Структура и предельные явления предварительно перемешанных и диффузионных метано-кислородных пламен при атмосферном давлении с добавками фосфорорганических соединений. Новосибирск. 2006 –19с.
7. Плющевский Н.И. – Исследование свойств цеолитов, полученных на основе природных алюмосиликатов Мн., 1970.
8. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. – Роль подрешеток в формировании химической связи ионно-молекулярных кристаллов.// Журнал структурной химии – Том 42, №6 –С.1056-1063.
9. Кособуцкий А. В. – Генезис энергетических зон кристаллов из состояний их подрешеток. Диссертация, Кемерово – 2006 г. – 21 с.

Поступила в редакцию 10.12.2007.

Gorovych O.G., Tumarovich J.G.

INHIBITED ACTION MECHANISMS OF FIRE EXTINGUISHING POWDER COMPOSITIONS

The reactions flowing in flame with the formation of active particles and probable mechanisms of interaction of radicals with the surface of powder extinguishing compositions were considered, additional indexes for determining inhibited efficiency of minerals were supposed.