

文章编号:1671-6833(2018)03-0005-05

含添加剂细水雾熄灭醇类火焰的有效性实验研究

梁天水, 李润婉, 张单单, 王宗莹, 钟 委, 赵 军

(郑州大学 力学与工程科学学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 为探究含不同添加剂细水雾熄灭醇类火焰的效果, 对含不同浓度尿素、钾盐、FC-4 添加剂的细水雾分别开展灭火实验. 结果表明: 同等条件对比含不同浓度尿素细水雾的平均灭火时间, 含 1% 尿素细水雾熄灭酒精火焰时间最短, 与纯水相比灭火时间减少率达到了 44.63%; 含  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  细水雾熄灭酒精火和煤油火的平均灭火时间均为最小, 灭火时间减少率分别达到了 31.35%、73%; 含  $KHCO_3$  的细水雾熄灭酒精火和煤油火的平均灭火时间最大, 灭火时间减少率分别为 6.75%、57.56%. 由此对比可得, 含钾盐细水雾熄灭煤油火比酒精火的效果要好. 在复合添加剂中, 含 0.05% 的 FC-4、1% 的尿素和 0.2 mol/L  $K^+$  浓度的  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  的细水雾熄灭酒精火的平均灭火时间最短, 灭火时间减少率也达到了 87.90%, 灭火效果显著. 对比上述分析可知, 含复合添加剂细水雾的酒精灭火效果更好, 可以实现有效灭火.

关键词: 酒精; 细水雾; 尿素; 钾盐; 复合添加剂

中图分类号: X932 文献标志码: A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2018.03.004

0 引言

醇类燃料不仅燃烧清洁、大幅度降低有害物质的产生, 而且来源也十分广泛, 煤制甲醇、生物质乙醇的应用更使得醇类燃料发展成为新型代用燃料. 但随着醇类燃料的广泛应用, 由此引发的火灾也越加频繁. 而细水雾在熄灭酒精火方面具有一定的效果<sup>[1]</sup>, 加入添加剂后又可以大大提升细水雾的灭火性能, 实现高效灭火.

近些年, 国内外对于细水雾的研究主要集中在含有添加剂的细水雾熄灭碳氢火方面. Wu 等<sup>[2]</sup>在油池火与木垛火实验中指出, 添加无机盐、氟表面活性剂可以分别提高细水雾的化学、物理灭火性能. Joseph 等<sup>[3]</sup>综合性地对比了几种常用添加剂细水雾的灭火效率, 结果指出:  $NaCl$ 、 $KCl$  或  $KHCO_3$  的庚烷火灭火效果最好,  $MnCl_2$ 、 $ZnCl_2$  和  $CuCl_2$  次之, 而  $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_2)_2CO$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  的灭火效果最差. Huang 等<sup>[4]</sup>发现含有不同类型添加剂的细水雾在熄灭汽油火时, 对灭火时间的影响大小表现为: 碳氢表面活性剂 > 螯合剂 > 氟碳表面活

性剂 > 乳化剂 > 防燃剂 > 增稠剂 > 防冻剂. 而余明高等<sup>[5]</sup>和赵乘寿等<sup>[6]</sup>从均相反应、异相反应角度对含添加剂细水雾的灭火效果进行了分析, 认为添加剂会在水中解离成相应的离子来参与燃烧链式反应, 并通过不断夺走燃烧链所需的载体  $OH^-$  和  $H^+$ , 以达到熄灭火焰的目的.

酒精作为水溶性燃料, 其灭火过程中会表现出不同于碳氢燃料燃烧时所产生的灭火机理, 而相关灭火机理研究甚少. 目前研究多集中在细水雾熄灭酒精火实验及其相关方面. 秦俊等<sup>[7]</sup>最先利用三维 LDV/APV 系统有效测量出了细水雾发生器的雾场特性参数, 证明了细水雾熄灭煤油火和酒精火的可行性. 张笑男等<sup>[8]</sup>首次在机械通风条件下对细水雾抑制酒精火展开了研究, 并指出施加细水雾后抑制了酒精燃烧放热, 有效阻隔了热辐射, 降低了总热流值. 邓思玉等<sup>[9]</sup>曾在小尺度灭火模型中指出, 当预燃时间为 30 s、喷雾压力为 2 MPa、火源设定为 100 g 时, 酒精火和汽油火的灭火时间达到了 63 s 和 36 s, 影响酒精火、汽油火熄灭的关键因素分别是细水雾喷雾压力和预

燃时间. 而从北华等<sup>[10]</sup>指出含添加剂细水雾熄灭烷烃火的效果要比酒精好. 因此, 为了更好地探究细水雾在熄灭醇类火焰过程中所发生的化学反应, 开展含添加剂细水雾熄灭醇类火焰的灭火性能研究就很有必要. 为了探究含添加剂细水雾熄灭酒精火焰的灭火效果, 笔者选取尿素、钾盐、FC-4 作为细水雾的添加剂, 研究在小尺度灭火模型中各组细水雾熄灭酒精火焰的化学灭火效果, 并对各添加剂在灭火过程中所发挥的效用进行分析.

1 实验装置

实验装置由高压氮气瓶、储水罐(容积10 L)、圆形油盆、热电偶、喷头及软管等构成. 具体布置如图 1 所示. 燃料试样选用直径为 10 cm、深度 6 cm 的油盆盛装, 油盆距地面 0.8 m, 喷头竖直向下, 位于油盆正上方 1m, 工作压力为 1 MPa. 在不锈钢盆内布置  $T_0$  热电偶, 用来测量燃料温度; 在火源表面中心处布置  $T_1$  热电偶, 然后沿着表面中心线向上每隔 5 cm 布置一个热电偶, 共布置  $T_0 \sim T_8$  个热电偶, 测量数据通过模块由电脑收集处理. 每次所用的无水酒精燃料试样均为 300 mL, 预燃时间 20 s. 实验时环境温度为 25 ℃, 相对湿度为 30%.

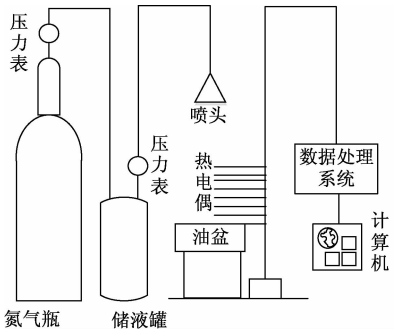


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

在实验过程中, 采用 1 MPa 工作压力下直径 10 cm 的油盆. 由于细水雾灭火过程中存在火焰吹熄的现象<sup>[11]</sup>, 实验时也发生了这种现象, 火焰在细水雾施加瞬间熄灭. 因此, 为了确保测得数据的准确性, 瞬间熄灭的实验结果被剔除(小于1 s), 并通过多次实验来选取 5 组有效实验数据进行讨论.

2 结果与讨论

2.1 含尿素添加剂细水雾实验分析

选取纯水和质量分数分别为 0.5%、1%、2%、3% 尿素细水雾进行酒精灭火实验, 同时将含

各种添加剂的细水雾与纯水细水雾的灭火时间进行对比, 得出灭火时间减少率, 具体如图 2 所示.

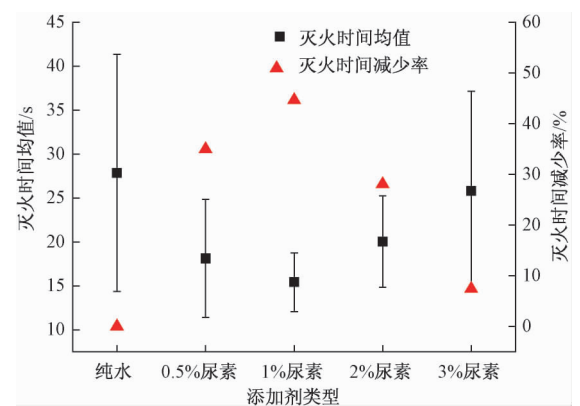


图 2 含尿素细水雾熄灭酒精火灭火时间

Fig.2 The extinguishing alcohol fire time of water mist containing urea

根据灭火时间均值分布可知, 在 0 ~ 1% 的尿素浓度范围内, 细水雾扑灭酒精火的效果是随着浓度的升高而提升的. 这是由于加入添加剂后, 降低了雾滴的平均蒸发速率, 而且速率还随着添加剂浓度的增加而不断下降<sup>[12]</sup>. 但是随着尿素浓度的进一步提高, 灭火效果变化并不明显, 而在 1% 尿素浓度时灭火时间最短, 为 15.42 s.

灭火时间标准差情况反映出的细水雾灭火时间的稳定性与灭火时间均值的变化规律相近, 通过对比不同尿素浓度下细水雾与纯水的灭火时间减少率可知: 当尿素添加量为 1% 时系统灭火时间减少率最大, 为 44.63%, 灭火效果最好. 分析实验中热电偶温度变化情况可知, 在 30 s 左右施加细水雾后, 各位置热电偶温度下降都比较快, 特别是 10 cm 处热电偶的温度变化最明显, 具体如图 3 所示. 可以看出, 含 1% 尿素的细水雾灭火时的火焰温度下降斜率最大, 温度抑制效果最好.

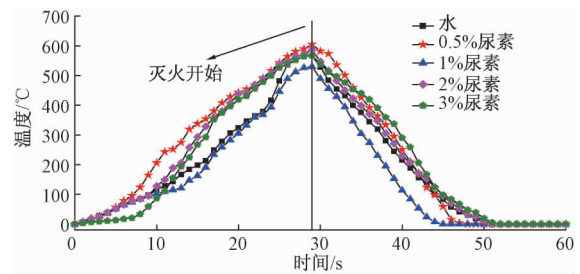


图 3 10 cm 处细水雾灭火过程中火焰温度变化情况

Fig.3 The changes of flame temperature in water mist fire extinguishing process at 10 cm

在施加细水雾灭火的整个过程中, 酒精火焰形态变化如图 4 所示. 施加细水雾后, 池火得到有



图 4 灭火过程中酒精火焰形态变化

Fig.4 Change of alcohol flame shape in the process of fire extinguishing

浓度尿素细水雾的灭火时间变化呈现为“V”形,分析原因如下.

在低浓度尿素细水雾灭火过程中,由于无水酒精火焰温度高,尿素分解快,会发生化学反应: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{NH}_3 + \text{HNCO}$ ,  $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ,产生助燃物质  $\text{NH}_3$ . 但此时细水雾中尿素的含量较少,产生的  $\text{NH}_3$  对火焰的作用,远远低于因尿素颗粒较小、分解速度加快所造成的细水雾与酒精火焰间的湍流效应,这也就表现为灭火时间的减少. 而随着尿素浓度的增加,细水雾中尿素颗粒增大,分解速度会逐渐降低,这使得尿素细水雾的湍流效应可能会逐渐趋于稳定,但是产生的  $\text{NH}_3$  含量却会增加,即在尿素质量分数为 1% 的细水雾的湍流作用最显著,灭火时间为最短. 而当尿素浓度继续增加时,分解产物  $\text{NH}_3$  会大量增加,所带来的助燃作用就会超过细水雾与酒精火焰的湍流效应,进而使得灭火时间增加,这也与 Joseph<sup>[3]</sup> 的实验结果类似. 因此,在后续含尿素细水雾灭火实验中,应选择较低浓度的尿素添加剂.

此外,在整个灭火过程中,尿素热分解也会吸收大量的热量,降低燃烧反应温度;尿素的体积膨胀系数大约为 1 400,尿素产生的化学动力学作用也会在一定程度上促进火焰熄灭.

2.2 含有钾盐添加剂的细水雾实验分析

分别配制含  $\text{K}^+$  浓度为 0.2 mol/L 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$  和  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  添加剂的细水雾,以酒精、煤油为燃料,分别重复多次实验,实验结果如表 1 所示.

根据钾盐细水雾的灭火时间均值数据可知,不管是酒精火还是煤油火, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  细水雾的平均灭火时间均为最短,分别为 19.12 s、9.72 s,灭火时间减少率分别达到了 31.35%、73%; $\text{KHCO}_3$  细水雾的平均灭火时间最长,分别为 25.96 s、15.28 s,灭火时间减少率分别为 6.75%、57.56%. 由此可知:含钾盐细水雾熄灭煤油火比酒精火的

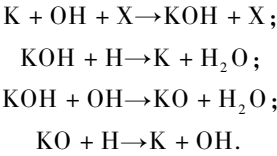
表 1 含钾盐细水雾的灭火时间

Tab.1 The extinguishing alcohol fire time of water mist with potassium

燃料	添加剂 类型	灭火时间	灭火时间	灭火时间
		均值/s	标准差/s	减少率/%
酒精	$\text{K}_2\text{CO}_3$	24.73	3.06	11.20
	$\text{KHCO}_3$	25.96	3.42	6.75
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19.12	4.15	31.35
煤油	纯水	36.0	14.63	—
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	13.64	2.98	62.11
	$\text{KHCO}_3$	15.28	1.96	57.56
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.72	1.76	73

平均灭火时间短,灭火时间减少率高,基本上都超过了 50%,灭火效应良好. 由灭火时间标准差可知,含钾盐细水雾熄灭煤油火的稳定性要比酒精火好.

含钾盐细水雾在熄灭酒精火的过程中,溶解在细水雾中的  $\text{K}^+$  均会捕捉醇类、烃类燃料燃烧所产生的 O、H 和 OH 自由基,使得燃烧链式反应中断,燃烧终止.



然而,文献[13]的研究表明,尽管酒精和煤油的燃烧过程和产物基本相同,但在燃烧初始阶段,酒精火焰会产生大量含氧基,而煤油火焰中仅有微量的含氧基存在,这使得自由基含量分布出现差异. 即自由基含量分布在煤油、酒精火焰中分别为  $\text{H} > \text{O} > \text{OH}^{[14]}$ ,  $\text{OH} > \text{O} > \text{H}^{[15]}$ . 因此,含钾盐细水雾熄灭酒精火的效果比煤油火差的原因可能为:

(1)同酒精火相比,煤油火中含有大量的 H 自由基,而 H 自由基又具有相对较强的扩散性与活性,可加快燃料燃烧的化学反应速率,进而加剧碱金属  $\text{K}^+$  捕捉自由基的反应,使得煤油火更容易熄灭.

(2)燃烧火焰产生的自由基会与  $K^+$  碰撞而使得链式反应中断,即  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ ,但此放热过程并不需要消耗活化能.而在灭火过程中,随着细水雾的施加,会降低系统温度,加快了反应的右向进行,加速断链反应,进而减少  $H$  自由基直至火焰熄灭,因此,煤油火更容易被熄灭.

2.3 含复合添加剂的细水雾灭火实验分析

FC-4 是一种氟碳表面活性剂,可以显著降低溶剂的表面张力<sup>[16]</sup>;且在上述实验中可以发现,含 1% 尿素细水雾、钾盐细水雾均具有较好的灭火效果,因此,将质量分数 0.05% 的 FC-4、1% 的尿素分别与各种含有 0.2 mol/L  $K^+$  浓度的钾盐组成复合型添加剂来进行灭火实验,结果如表 2 所示.

表 2 含复合添加剂细水雾熄灭酒精火的灭火时间

Tab.2 The extinguishing alcohol fire time of water mist with compound additives

灭火添加剂	平均灭火时间/s	灭火时间标准差	灭火时间减少率/%
FC-4	5.78	0.490 0	79.25
尿素 + FC-4	5.26	0.990 0	81.13
尿素、 $KHCO_3$ 、FC-4	4.23	0.848 1	84.81
尿素、 $K_2CO_3$ 、FC-4	3.85	0.861 8	86.17
尿素、 $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 、FC-4	3.37	0.879 0	87.90

根据实验结果可知,含复合添加剂细水雾的灭火时间减少率都达到 80% 左右,均显示出一定的火焰抑制效果.当单一添加 FC-4 时,细水雾的灭火效应就得到有效提高,再添加尿素、钾盐后,又缩短了灭火时间,且规律与含钾盐细水雾灭火实验基本一致.其中,由尿素、 $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 、FC-4 组成的复合型添加剂细水雾的平均灭火时间最短,为 3.37 s,灭火时间减少率也达到了 87.90%,显示出较好的灭火效果.

综合实验结果可知,含有复合添加剂细水雾的灭火效果要远比单一添加剂好.结合上述含尿素细水雾灭火实验可知,加入质量分数为 1% 的低浓度尿素能够在一定程度上提高细水雾灭火的湍流效应.这是由于尿素颗粒可以从低辐射火焰中吸收更多的热量,并在火焰附近分解;又因为尿素热分解率较高,在较高温度下酒精火焰将产生较强的湍流,进而抑制火焰燃烧;而且尿素在高温下受热分解,需要吸收大量的热量,降低了燃烧反应温度,提高细水雾的灭火性能.文献[17]曾指出,效果最好的添加剂是钾化合物,灭火过程中发挥主要灭火作用的产物为 KOH,而且也指出草酸钾添加剂的灭火效果要比其他钾盐更好,这与实

验结果相符.而在复合添加剂中加入钾盐,溶解的  $K^+$  会捕捉  $H$  和  $OH$  自由基,不仅中断燃烧链式反应,还会产生 KOH 等灭火物质,进而抑制火焰燃烧.氟碳表面活性剂不仅在高温下极其稳定,还能在较低浓度下显著降低体系的表面张力<sup>[18]</sup>,而这正好可以缓解因钾盐和尿素的添加而提高了溶液表面张力的不利影响,进而提高细水雾的产雾量.因此,在复合添加剂中加入 FC-4 氟碳表面活性剂,不仅能够改善细水雾的雾化性能,提高产雾量,还可以隔绝空气和燃料蒸汽、冷却燃料温度、降低蒸发速率以及可燃蒸汽量,实现快速高效地灭火.也正是由于尿素、钾盐及 FC-4 三者的相互作用,才使得含复合添加剂细水雾的灭火效果更好.

3 结论

将尿素、钾盐、FC-4 作为细水雾的添加剂,来探究各组细水雾在酒精灭火实验中所发挥的效用,结论如下:

(1)与其他含有不同浓度尿素细水雾相比,含质量分数 1% 尿素细水雾具有较好的酒精灭火效果.这是因为尿素的添加,增强了细水雾与酒精火焰的湍流效应,而在 1% 尿素细水雾的湍流效应最显著,从而表现出良好的灭火效果.

(2)含钾盐细水雾熄灭煤油火比酒精火的平均灭火时间短,灭火时间减少率高.这是由于煤油燃烧会比酒精燃烧产生更多活性更高的  $H$  自由基,不仅加速了断链反应  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  的右向进行,而且更易被  $K^+$  捕获而中断燃烧链式反应,使得煤油火焰比酒精火更易被扑灭.

(3)含质量分数 0.05% 的 FC-4、1% 的尿素和  $K^+$  浓度为 0.2 mol/L 的  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  的复合添加剂细水雾具有较好的酒精灭火效果.这主要是因为:通过尿素受热分解可以吸收大量热量来降低酒精燃烧反应温度;钾盐以及尿素高温分解产物与维持燃烧的自由基反应来抑制酒精火焰燃烧;FC-4 覆盖在酒精表面起到降低液体酒精的蒸发速率、隔绝可燃物等作用,最终实现含复合添加剂细水雾的有效灭火.

参考文献:

[1] LIANG T S, LIU M J, WEI X L, et al. An experimental study on the interaction of water mist with vertical/horizontal spray flame[J]. Procedia engineering, 2014, 84:543 - 552.

- [2] WU B B, LIAO G X. Experimental study on fire extinguishing of water mist with a newly prepared multi-component additive[J]. *Procedia engineering*, 2013, 62:317–323.
- [3] JOSEPH P, NICHOLS E, NOVOZHLOV V, et al. A comparative study of the effects of chemical additives on the suppression efficiency of water mist[J]. *Fire safety journal*, 2013, 58(6):221–225.
- [4] HUANG Y S, ZHANG W C, DAI X J, et al. Study on water-based fire extinguishing agent formulations and properties[J]. *Procedia engineering*, 2012, 45(2):649–654.
- [5] 余明高,郝强,段玉龙,等.含氯化钴添加剂细水雾灭火有效性的实验研究[J].*火灾科学*, 2007, 16(2):81–85.
- [6] 赵乘寿,宫聪,汪鹏,等.含磷酸二氢铵细水雾灭火有效性研究[J].*消防科学与技术*, 2011, 30(9):822–824.
- [7] 秦俊,王喜世,廖光焯,等.细水雾发生及抑制液体火焰的实验研究[J].*量子电子学报*, 2003, 20(3):370–374.
- [8] 张笑男,王喜世,周洋,等.机械通风条件下细水雾抑制酒精火的试验研究[J].*安全与环境学报*, 2012, 12(5):154–159.
- [9] 邓思玉,杨克,纪虹,等.细水雾抑制受限空间汽油与酒精火的研究[J].*消防科学与技术*, 2016, 35(10):12–16.
- [10] 丛北华,毛涛,廖光焯.含NaCl添加剂细水雾对不同燃料池火灭火性能的实验研究[J].*热科学与技术*, 2004, 3(1):65–70.
- [11] LIANG T S, LIU M J, LIU Z L, et al. A study of the probability distribution of pool fire extinguishing times using water mist[J]. *Process safety & environmental protection*, 2014, 93(4):240–248.
- [12] 刘江虹,廖光焯.含添加剂细水雾熄灭甲烷/空气火焰的研究[J].*北京理工大学学报*, 2010, 30(10):1240–1244.
- [13] 张志远,郑建军,黄佐华,等.不同初始条件下乙醇-空气预混合气层流燃烧火焰结构分析[J].*装甲兵工程学院学报*, 2011, 25(1):36–40.
- [14] 刘静忱.航空煤油数值模拟替代燃料的反应动力学研究[D].沈阳:沈阳航空航天大学动力与能源工程学院, 2013.
- [15] 唐华浩,孙俊,李格升,等.乙醇预混层流火焰结构的模拟研究[J].*武汉理工大学学报*, 2009(2):66–69.
- [16] KOSHIBA Y, HIDA K, OHTANI H. Fire extinguishing properties of novel ferrocene/surfynol 465 dispersions[J]. *Fire safety journal*, 2015, 72:1–6.
- [17] ZHANG T W, HAN Z Y, DU Z M, et al. Application of thermal mechanism to evaluate the effectiveness of the extinguishment of  $\text{CH}_4/\text{air}$  cup-burner flame by water mist with additives[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41(33):15078–15088.
- [18] 赵春霞,徐卡秋,唐聪明.氟碳表面活性剂及其在消防领域中的应用[J].*日用化学工业*, 2004, 34(6):377–380.

## Experimental Study on the Effectiveness of Alcohol Fire Extinguishing by Water Mist Containing Additives

LIANG Tianshui, LI Runwan, ZHANG Dandan, WANG Zongying, ZHONG Wei, ZHAO Jun

(School of Mechanics and Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of water mist containing different additives on the alcohol extinguishing fire, extinguishing experiments were carried out on water mist with different urea concentrations, potassium salt and FC-4 additives. The average fire extinguishing time of water mist with different concentrations of urea was compared under the same conditions. Comparing with water mist, water mist containing 1% urea extinguished the alcohol fire in the shortest time, the extinguishing time reduction rate reached 44.63%. Water mist with  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  extinguished alcohol and kerosene fire in the minimal average extinguishing time, the extinguishing time reduction rate of fire suppression were 31.35%, 73% respectively. Water mist with  $\text{KHCO}_3$  extinguished alcohol and kerosene fire in the maximal average extinguishing time, and reduction rates were 6.75%, 57.56% respectively. Water mist containing potassium extinguishing kerosene fire effect was better than to alcohol fire by contrast. Of all the compound additives, Water mist containing 0.05% FC-4, 1% urea and  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with 0.2 mol/L  $\text{K}^+$  extinguished the alcohol fire in the shortest time. And the extinguishing time reduction rate of fire suppression was 87.90%, the effect of fire suppression was remarkable. Compared with the above analysis, water mist containing compound additives was the better in alcohol extinguishing fire effect, and can realize extinguishing fire effectively.

**Key words:** alcohol; water mist; urea; potassium salts; compound additives