Розділ III.
РОЗВИТОК ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Тема: ГОРІННЯ РІДИН

Лекція 7

ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГОРІННЯ РІДИН.

ТЕМПЕРАТУРНІ МЕЖІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я.

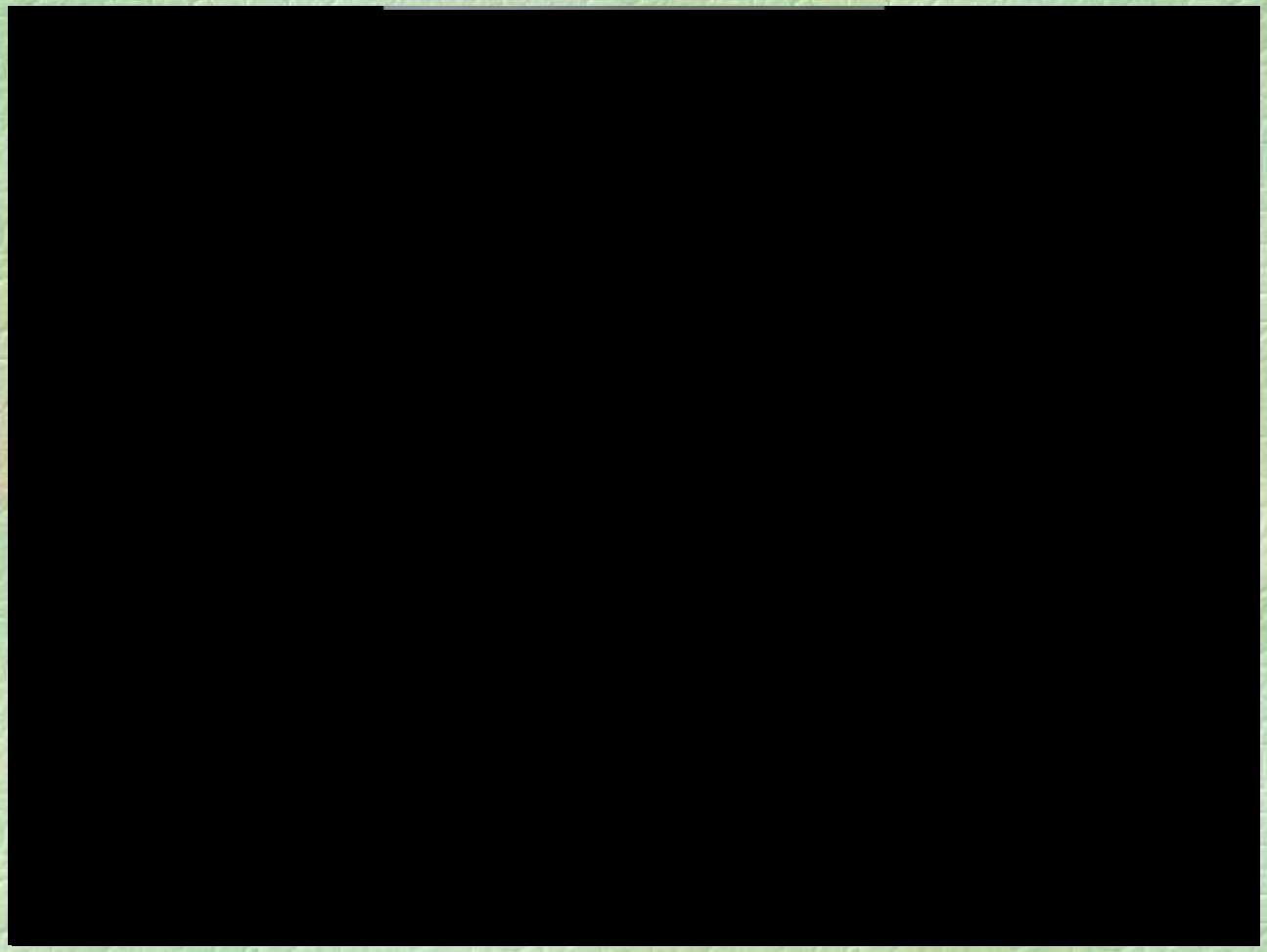
ЗАЙМАННЯ ТА ПОШИРЕННЯ ГОРІННЯ ПО ПОВЕРХНІ РІДИНИ НА ВІДКРИТОМУ ПРОСТОРІ

- 17жовтня2016 року стався вибух на одному з заводів хімічного концерну BASF в німецькому місті Лампертхайм, чотири людини отримали опіки та поранення. 15 людей, що знаходились в безпосередній близкості від епіцентру вибуху, вважаються пропавшими без вісти. Подія сталася о 11:30 за місцевим часом в портовій частині підприємства, де відбувається загрузка та вигрузка сжижених газів та легкозаймистих рідин, через спалах одного з фільтрів.
- Гасили пожежу 520 пожежних, 29 з них було поранено.

Зберігання горючих рідин

Вибух підземного резервуару з рідким паливом

Вибух наземного резервуару з рідким паливом



План лекції

1. Загальні закономірності горіння рідин
2. Температурні межі поширення полум'я
   2.1. Поняття ТМПП і їх зв'язок з КМПП рідини
   2.2. Визначення ТМПП
   2.3. Практичне значення ТМПП
3. Займання рідин на відкритому просторі.
   3.1. Умови займання рідини. Температура спалаху.
   3.2. Визначення температури спалаху.
   3.3. Розвиток горіння рідини.

1. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГОРІННЯ РІДИН

1. $T_{\text{кип. рід.}} < T_{\text{сс пари рід}}$, отже, перш ніж виникне горіння, речовина перейде в газоподібний стан. Горіння рідин є гомогенним.
2. Швидкість процесу вигоряння пари обумовлена швидкістю процесу випаровування:

$$W_{\text{гор. рід.}} = W_{\text{випар. рід}}.$$

3. Горіння може виникнути за умови:

$$\phi_{\text{пар}} \geq \phi_{\text{н}}$$

4. Процес виникнення горіння рідини має ***кінетичний*** режим, процес вигоряння рідини – ***дифузійний*** характер.

Горіння рідин

Випаровування - перехід речовини з рідкого стану в газоподібний з вільної поверхні при температурах нижче за температуру кипіння.

Випаровування відбувається за умови:

$$E_{\text{кінет. мол.}} > E_{\text{міжмолек. взаємод.}}$$

Випаровування - ендотермічний процес, що супроводжується поглинанням тепла.

Інтенсивність випаровування - кількість рідини, що випарувалася з одиниці поверхні в одиницю часу.

$$I_{\text{вип}} = \frac{m_{\text{вип}}}{S_{\text{вип}} \cdot \tau_{\text{вип}}}, \ \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

Фактори, що впливають на інтенсивність випаровування :

- вид рідини (теплота випаровування)

$$\Delta H_{вип} \uparrow \qquad I_{вип} \downarrow,$$

- температура рідини

$$T_{рід} \uparrow \qquad I_{вип} \uparrow,$$

- загальний тиск газової фази

$$P_{заг} \uparrow \qquad I_{вип} \downarrow,$$

- швидкість руху повітря

$$v_{пов} \uparrow \qquad I_{вип} \uparrow$$

Під час випаровування рідини в закритий об'єм, в системі встановлюється динамічна рівновага.

Динамічна рівновага - стан системи, при якому кількість рідини, що випаровується, дорівнює кількості сконденсованої пари.

Насичена пара - пара, що утворилася в системі у разі встановлення динамічної рівноваги.

Зв'язок між тиском і концентрацією насиченої пари:

100 % парогазової суміші — $\mathbf{P_{заг}}$.

$\phi_{нп}$ **%** пари рідини — $\mathbf{P_{нп}}$

$$\varphi_{нп} = 100\frac{P_{нп}}{P_{заг}}, \%$$

$$P_{нп} = P_{заг}\frac{\varphi_{нп}}{100}, кПа$$

Чим більша температура рідини, тим більша інтенсивність процесу випаровування, а отже більший тиск і концентрація насиченої пари.

Зв'язок між температурою рідини, тиском і концентрацією її насиченої пари дає **рівняння Антуана:**

$$\lg P_{нп} = A - \frac{B}{t_{рід} + C_a}$$

$$P_{нп} = 10^{A - \frac{B}{t_{рід} + C_a}}$$

$$t_{пр} = \frac{B}{A - \lg(0{,}01\,\varphi_{пр}\,p_0)} - C_a,$$

де P - тиск насиченої пари, кПа;

t - температура рідини , ^oC;

A, B, C_a - константи Антуана, що визначають для кожної рідини.

Тиск насиченої пари ***суміші нерозчинних рідин***:

$$P_{нп\ сум.} = \sum P_{нп\ i}$$

Тиск насиченої пари ***суміші взаєморозчинних рідин:***

$$P_{нп.сум} = \sum P_{нп.i}\, r_i$$

де $P_{нп.сум}$ - тиск насиченої пари суміші рідин;

$P_{нп.i}$ - тиск насиченої пари і-го компоненту;

r_i – мольна частка і-го компоненту в суміші рідин.

2. ТЕМПЕРАТУРНІ МЕЖІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я (ТМПП)

2.1. Поняття ТМПП та їх зв'язок з КМПП пари

Температурні межі

ня полум'я

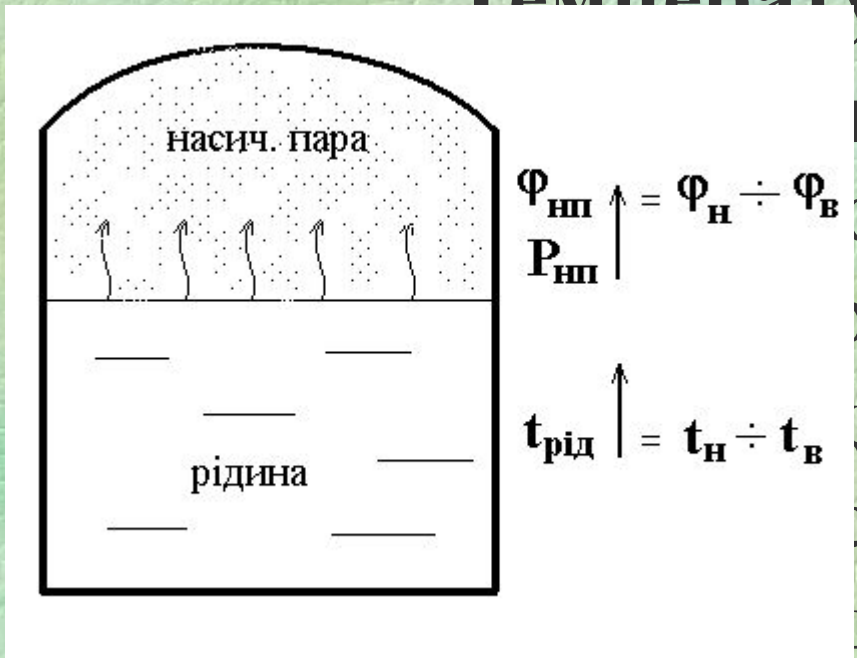
о верхня) –

ратури рідини,

, її поверхнею

ся насичена

центрації, рівній відповідно нижній або верхній концентраційній межі поширення полум'я.



Фактори, що впливають на ТМПП:

1) вид горючої рідини $\mathbf{H_{вип}\uparrow \quad I_{вип}\downarrow \quad t_н\uparrow \quad t_в\uparrow}$;

2) склад горючого середовища

- вміст кисню $\mathbf{\phi_{O2}\uparrow \quad t_н\downarrow \quad t_в\uparrow}$;
- домішки негорючих рідин $\mathbf{\phi_{нр}\uparrow \quad t_н\uparrow \quad t_в\downarrow}$;
- домішки негорючих газів в газовому середовищі

$$\mathbf{\phi_{нг}\uparrow \quad t_н\uparrow \quad t_в\downarrow}\ ;$$

3) умови, в яких знаходиться система

- загальний тиск $\mathbf{P_{заг}\uparrow \quad t_н\uparrow \quad t_в\uparrow}$;
- потужність джерела запалювання

$$\mathbf{E_{ДЗ}\uparrow \quad t_н\downarrow \quad t_в\uparrow}$$

Так само як і для газів, для горючих рідин існують безпечні параметри експлуатації – **безпечні температурні межі.**

0% $\phi_{нб}$ $\phi_н$ $\phi_в$ $\phi_{вб}$ **100%**

|---------|---------|----------|---------|---------|

$t_{пл}$ $t_{нб}$ $t_н$ $t_в$ $t_{вб}$ $t_{кип}$

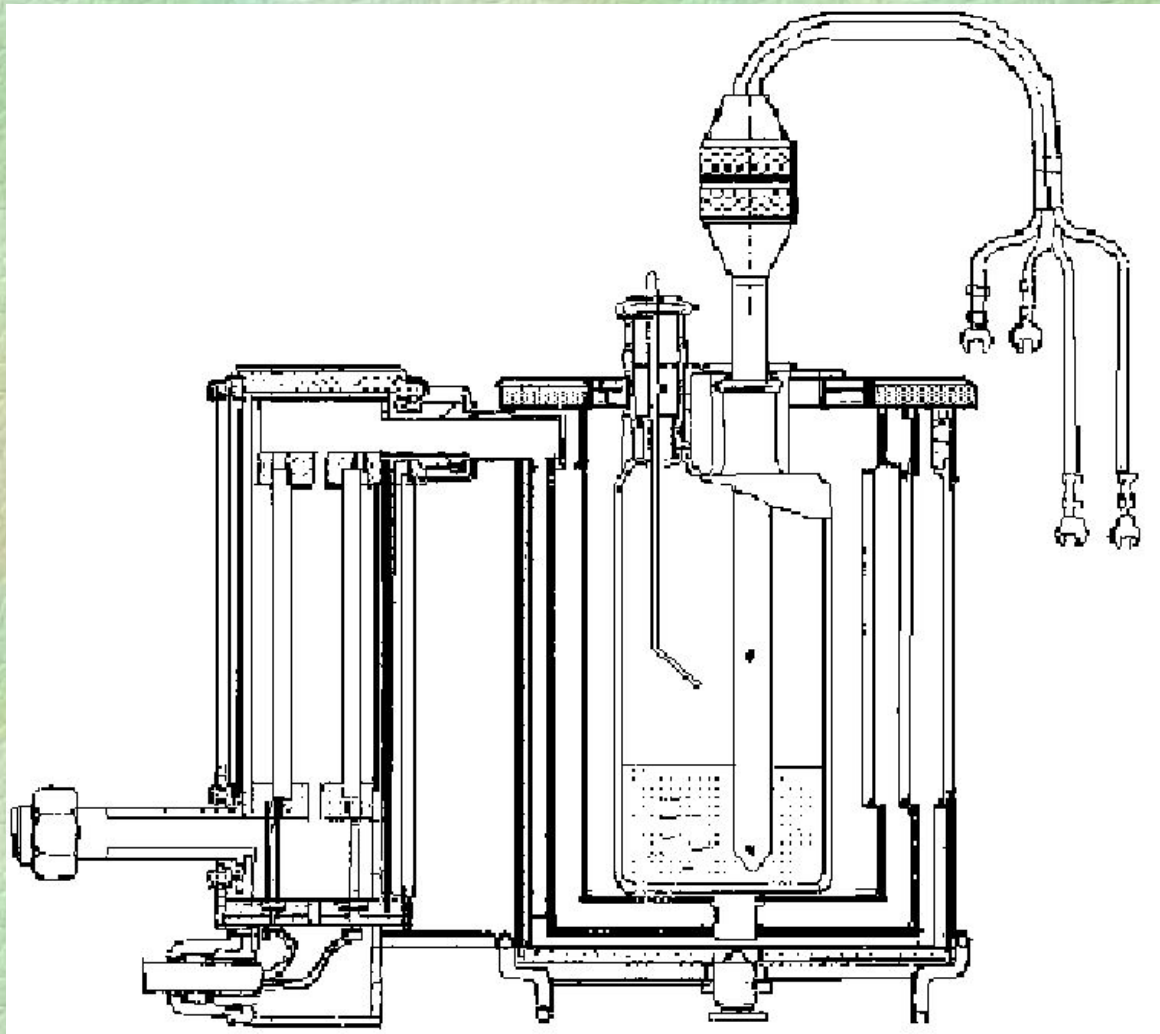
$$t_{нб} = 0,9(t_н - К_{без})$$

$$t_{вб} = 1,1(t_в + К_{без})$$

$К_{без}$ **=10,5°С** для індивідуальних речовин і нафтопродуктів,

$К_{без}$ **=14°С** для сумішей.

2.2. Визначення ТМПП. Експериментальний метод



Розрахункові методи визначення ТМПП

1) за допомогою рівняння Антуана

$$t_{н(в)} = \frac{B}{A - \lg(0{,}01 P_{заг} \varphi_{н(в)})} - C_a$$

2) залежно від структури горючої рідини

$$t_{н(в)} = a_0 + a_1 t_{кип} + \sum a_j l_j$$

Коефіцієнт	НТМПП	ВТМПП
a_0	- 62,46	- 41,43
a_1	0,655	0,723
a_j : C–C	-0,909	-1,158
C–H	-0,009	0,570
C–O	0,110	1,267
O–H	19,8	17,80

3) за методом лінійної інтерполяції

$$P_{нп\ н(в)} = \phi_{н(в)}\ P_{заг}/100$$

Речовина	Формула	Температура ^oC, при тиску, кПа					
		0,133	**1,333**	**5,333**	**13,33**	**53,33**	**101,3**
Акрілова кислота	$C_3H_4O_2$	3.5	39.0	66.2	86.1	122.0	141.0
Акролєін	C_3H_4O	-64.5	-36.7	-15.0	2.5	34.5	52.5
Алліловий спирт	C_3H_6O	-20.0	10.5	33.4	50.0	80.2	96.6
Амілбензол	$C_{11}H_{16}$	40.7	80.6	140.0	149,9	199.6	205.4
Амілметілкетон	$C_7H_{14}O$	19.3	55.5	81.2	100.0	133.2	150.2

$$P_{нп н(в)} \rightarrow \left(\frac{P_1 \rightarrow t_1}{P_2 \rightarrow t_2} \right) \rightarrow t_{н(в)}$$

4) за константами гомологічного ряду

$$t_{н(в)} = kt_{кип} - l$$

Гомологічний ряд	Формула	НТМПП		ВТМПП	
		k	*l*	*k*	*l*
Нормальні алкани	CH3-(CH2)-CH3	**0.6957**	**73.8**	**0.7874**	**50.3**
2-Метилалкани	(CH3)2CH-(CH2)n-CH3	**0.6885**	**74.9**	**0.7900**	**52.2**
Нормальні алкени	CH2=CH-(CH2)n-CH3	**0.6867**	**74.5**	**0.7976**	**49.5**
1-Фенілалкани	C6H5-(CH2)n-CH3	**0.6751**	**70.2**		
Нормальні жирні спирти	CH3-(CH2)n-OH	**0.5746**	**33.7**	**0.6928**	**15.0**

2.3. Практичне значення ТМПП

1) для порівняльної оцінку пожежної небезпеки двох рідин.

2) для визначення області вибухобезпечних температур роботи технологічного обладнання:

$$t_{\text{роб без.}} < t_{\text{нб}} \qquad t_{\text{роб без.}} > t_{\text{вб}}$$

3) для визначення ступеню пожежної небезпеки пари в закритих ємностях за будь-якої температури (треба фактичну температуру порівняти з ТМПП).

3. Займання рідин на відкритому просторі

3.1. Умови займання рідини. Температура спалаху.

При випаровуванні рідин у відкритий простір молекули пари дифундують у навколишнє середовище, динамічна рівновага не встановлюється, а пара, що утворюється, є ***ненасиченою***.

Інтенсивність випаровування рідини:

у приміщенні: $$I_{вип} = 10^{-6}\eta P_{нп}\sqrt{\mu_{рід}}, \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$$

η – коефіцієнт, що враховує температуру і швидкість руху повітря.

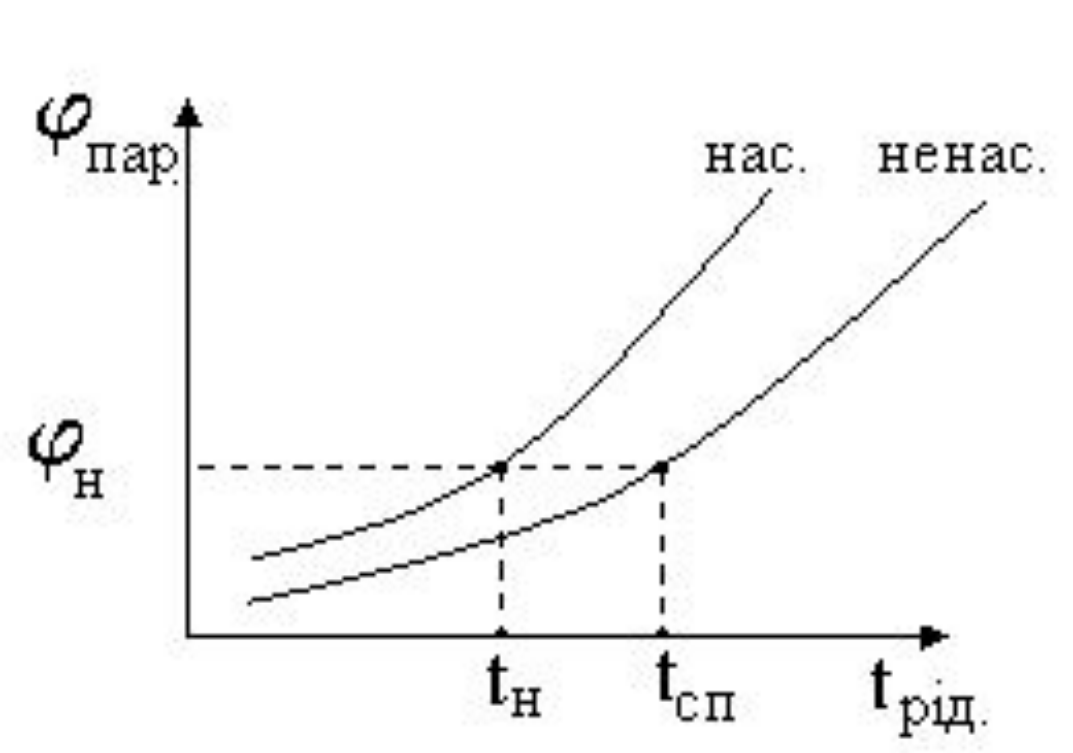
на відкритому просторі:

$$I_{вип} = 10^{-6} P_{нп}\mu_{рід}(0{,}734 + 1{,}637v_{пов}), \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$$

Горіння пари виникне за умови:

$$\varphi_{факт} \geq \varphi_{н}$$

Для того щоб досягти НКМПП для ненасиченої пари, рідину необхідно нагріти більше, щоб збільшити інтенсивність випаровування і компенсувати втрати пари за рахунок дифузії.



Температура спалаху – це найменша температура конденсованої речовини (рідини), за якої в умовах спеціальних випробувань над її поверхнею утворюється пара, здатна спалахувати в повітрі від короткочасної дії джерела запалювання середньої потужності.

Стійке горіння при цьому не виникає, тому що швидкість випаровування рідини при даній температурі менша, ніж швидкість вигоряння пари.

Температура займання **–** найменша температура рідини, при якій швидкість випаровування рідини дорівнює швидкості вигоряння пари. Після займання пари від джерела запалювання встановлюється стійке горіння.

Температура спалаху прийнята за основу класифікації рідин за ступенем їх пожежної небезпеки.

$t_{сп} > 61^{o}C$ - горючі рідини (ГР)

$t_{сп} \leq 61^{o}C$ - легкозаймисті рідини (ЛЗР)

$t_{сп} \leq 28^{o}C$ - особливо небезпечні легкозаймисті рідини (ОНЛЗР)

Рідина вважається пожежобезпечною, якщо її температура не перебільшує:

$$t_{без} = t_{сп} - 35\ ^{o}C.$$

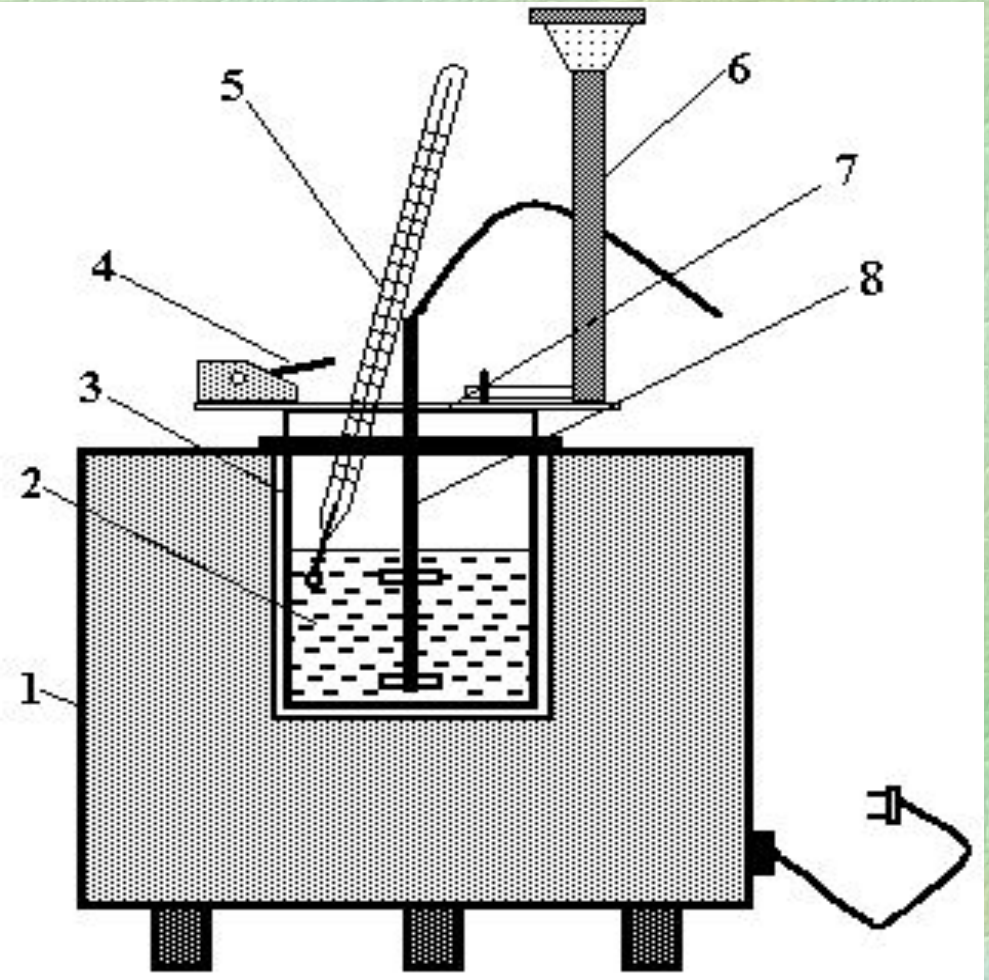
Фактори, що впливають на температуру спалаху (займання)

- вид горючої рідини $H_{вип}\uparrow$ $I_{вип}\downarrow$ $t_{сп}\uparrow$
- склад середовища:
  - домішки негорючих рідин $\phi_{нр}\uparrow$ $\phi_{н}\uparrow$ $t_{сп}\uparrow$
  - домішки негорючих газів $\phi_{нг}\uparrow$ $\phi_{н}\uparrow$ $t_{сп}\uparrow$
  - вміст кисню в Ок $\phi_{O2}\uparrow$ $\phi_{н}\downarrow$ $t_{сп}\downarrow$
- умови, в яких знаходиться рідина
  - загальний тиск $P_{заг}\uparrow$ $I_{вип}\downarrow$ $t_{сп}\uparrow$
  - швидкість руху ГС $v_{пов}\uparrow$ $\phi_{н}\uparrow$ $t_{сп}\uparrow$
  - потужність джерела запа-лювання $E_{ДЗ}\uparrow$ $\phi_{н}\downarrow$ $t_{сп}\downarrow$

3.2. Визначення температури спалаху

- ***Експериментальні методи***

Схема приладу для визначення температури спалаху в закритому тиглі



Розрахункові методи
Для індивідуальних рідин

1. <u>Формула Еллея</u>: $t_{всп} = t_{кип} - 18 \cdot \sqrt{K}$

де $K_г$ - коефіцієнт горючості Еллея:

$$K_г = 4C + H + 4S + N - 2O - 2Cl - 3F - 5Br$$

2. <u>За константами гомологічного ряду</u>:

$$t_{сп} = a + b\, t_{кип}$$

де **a** і **b** - константи гомологічного ряду.

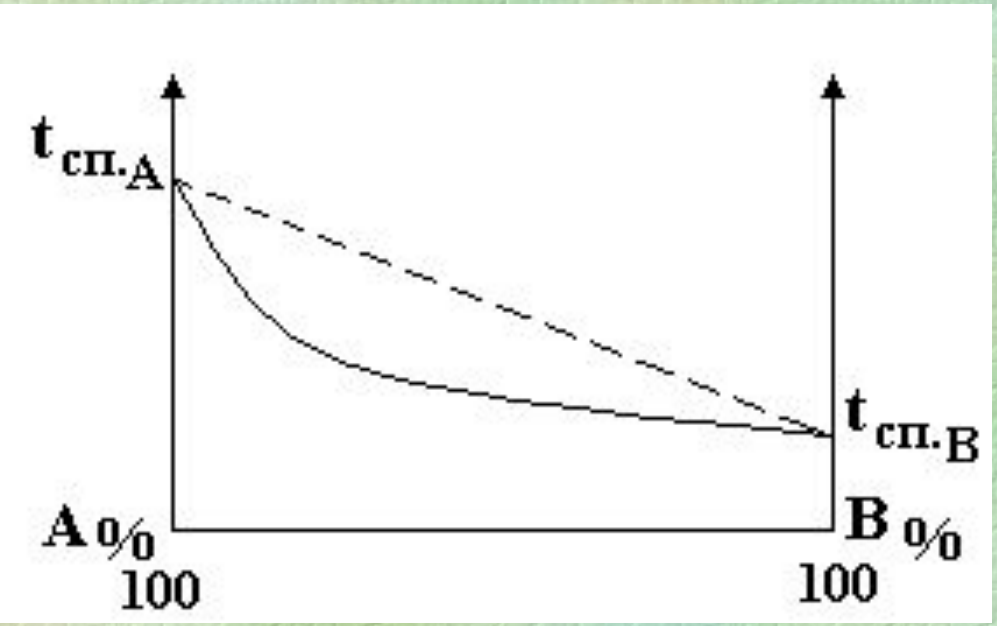
3. <u>За структурною формулою речовини:</u>

$$t_{сп} = a_0 + a_1 t_{кип} + \sum a_j l_j$$

де a_0 = - 73,14°С, a_1 = 0,659

a_j - коефіцієнт j-ої структурної групи.

Для сумішей рідин



$$t_{сп_{сум}} = \frac{At_{сп_A} + Bt_{сп_B} - f(t_{сп_A} - t_{сп_B})}{100}$$

де **A** і **B** - процентний вміст компонентів, %,

$t_{сп.A}$, $t_{сп.B}$ - температура спалаху компонентів, ^oC;

A - речовина з більш високою температурою спалаху;

f - коефіцієнт, що залежить від складу суміші.

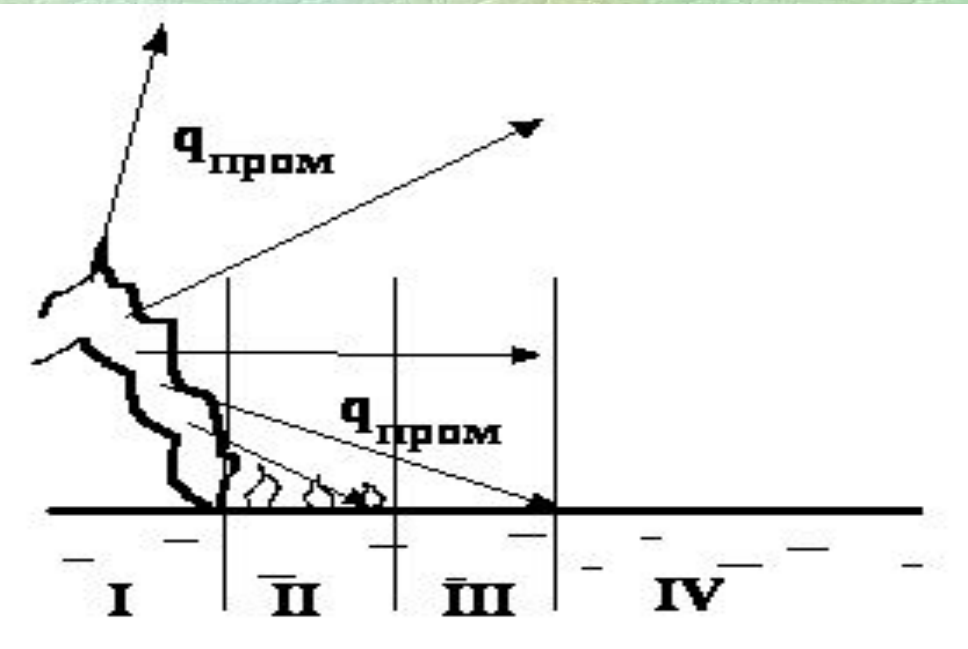
3.3. Розвиток горіння рідини

Поширення полум'я по поверхні рідини відбувається тільки після *утворення пари в концентрації більше, ніж НКМПП*, тобто після попереднього *нагріву рідини до температури спалаху* внаслідок нагріву рідини за рахунок теплопередачі ***випромінюванням***.

Параметром, що характеризує процес поширення горіння по поверхні рідини, є ***лінійна швидкість поширення полум'я*** – відстань, пройдена полум’ям по поверхні рідини за одиницю часу:

$$V_l = \frac{dl}{d\tau}$$

Під час поширення горіння по поверхні рідини можна умовно виділити 4 зони:



- зона стійкого горіння ($t_{рід} > t_{займ}$ $\phi_{пар} = \phi_{стм}$).
- зона нестійкого горіння ($t_{рід} = t_{сп}$ $\phi_{пар} = \phi_{н}$);
- зона попереднього нагріву ($t_{рід} < t_{сп}$ $\phi_{пар} < \phi_{н}$);
- холодна рідина з температурою, рівною $t_{поч}$.

Завдання на самопідготовку:

- 1. Проробити літературу:

  Демидов, Шандыба, Щеглов - стр. 85-104, 119-128

  Демидов, Саушев - стор. 204-220,

- 2. Підготуватися до практичного заняття і лабораторної роботи.