

Розділ II. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Тема 4. САМОСПАЛАХУВАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ.

Лекція 5 САМОСПАЛАХУВАННЯ. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ТЕМПЕРАТУРУ САМОСПАЛАХУВАННЯ

План лекції

1. Теорії, що пояснюють процес самоспалахування
2. Температура самоспалахування речовин. Фактори, що впливають на температуру самоспалахування
3. Визначення температури самоспалахування горючих речовин.
4. Практичне значення температури самоспалахування.

1. ТЕОРІЇ, ЩО ПОЯСНЮЮТЬ ПРОЦЕС САМОСПАЛАХУВАННЯ

Самоспалахування – виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості екзотермічних реакцій під впливом зовнішнього нагріву всієї горючої системи до критичної температури у відсутності джерела запалювання.

Горіння при самоспалахуванні є гомогенним, кінетичним.

1.1. Теплова теорія самоспалахування

За тепловою теорією умовою виникнення горіння є ***досягнення критичної температури*** в системі, за якої ***інтенсивність виділення тепла*** в ході реакції окислення перебільшує ***інтенсивність віддачі тепла*** від системи в навколишнє середовище:

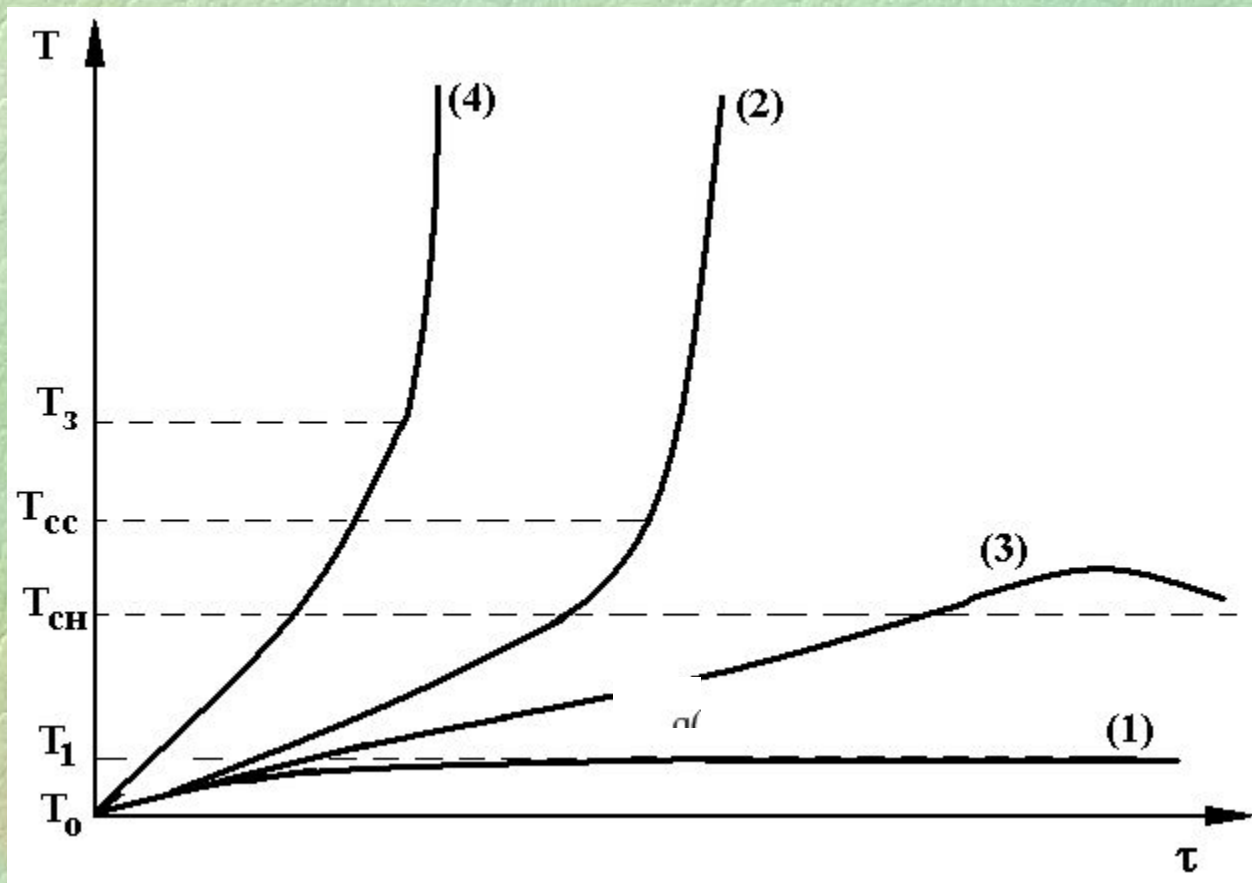
$$q(+)> q(-)$$

Виділення тепла обумовлено протіканням хімічної реакції окислення:

$$q(+)=Q_n V_{гс} \omega_{хр}$$

Віддача тепла виникає за рахунок конвекційної теплопередачі від нагрітого тіла:

$$q(-)=\alpha S (T - T_0).$$



Температура самонагрівання - найменша температура горючої системи, при якій виникає самовільне підвищення температури за рахунок протікання внутрішніх екзотермічних реакцій.

Інтенсивність тепловиділення:

$$q(+)=V_{\text{Гс}}Q_{\text{н}}\omega_{\text{хр}}$$

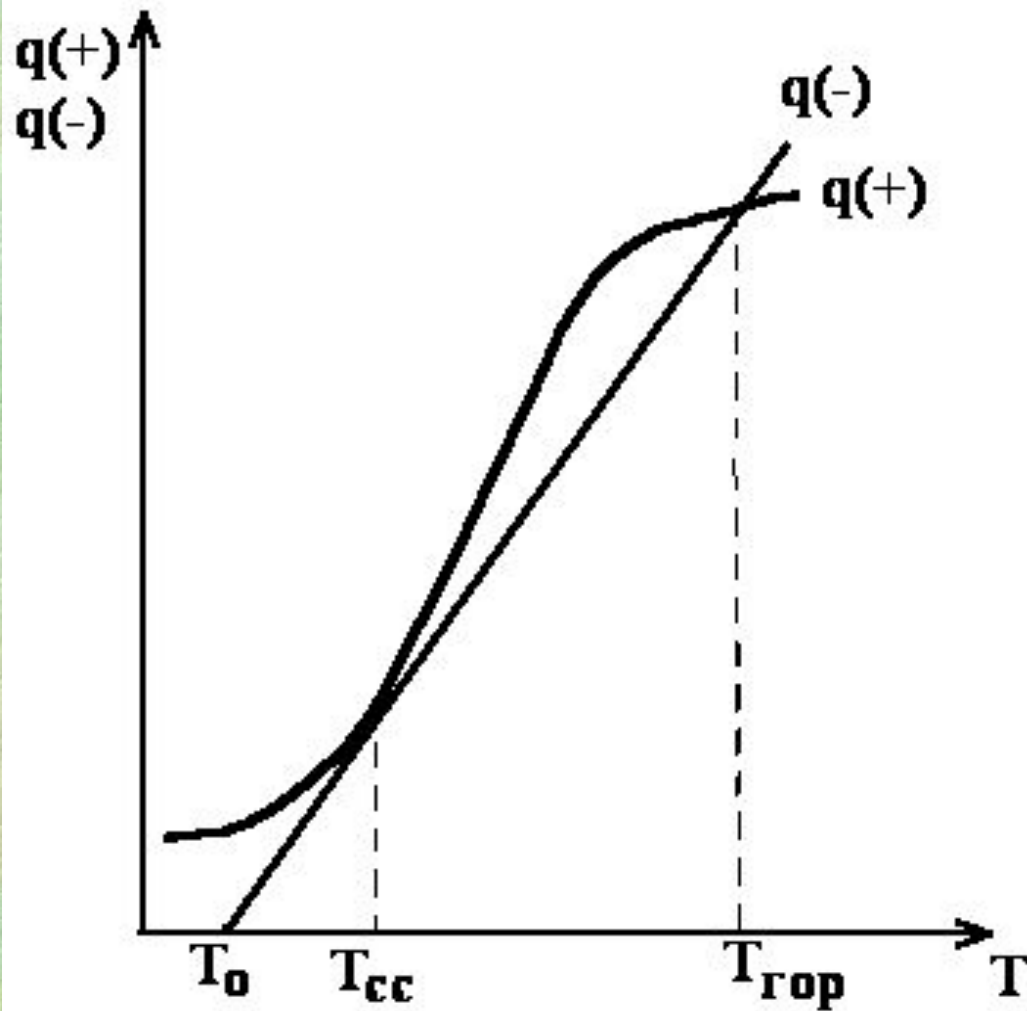
$$q(+)=Q_{\text{н}}V_{\text{Гс}}\varphi_{\text{Гр}}^m\varphi_{\text{ок}}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right)$$

Графік зміни швидкості тепловиділення $q(+)$ з температурою відображається *експоненційною кривою*.

Інтенсивність тепловіддачі:

$$q(-)=\alpha(T_{\text{сс}}-T_o)S_{\text{ТВ}}$$

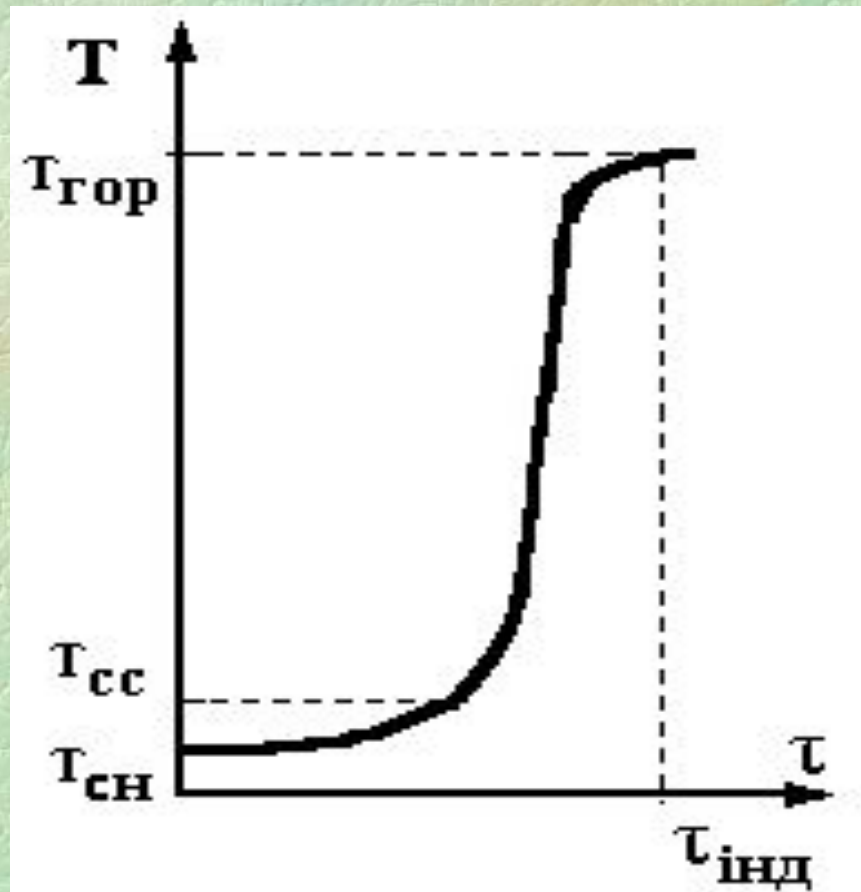
Графік зміни швидкості тепловіддачі із зміною температури T відображається *прямою, що проходить через точку $(T_o, 0)$* .



Критичні умови виникнення горіння: $q(+) = q(-)$;

$$\left. \frac{dq(+)}{dT} \right|_{T_{cc}} = \left. \frac{dq(-)}{dT} \right|_{T_{cc}} ; \quad \left. \frac{d^2 q(+)}{dT^2} \right|_{T_{cc}} > 0$$

Період часу з початку перевищення температури горючої системи над температурою навколишнього середовища до моменту виникнення горіння називається *періодом індукції* або *часом індукції*.



1.2. Ланцюгова теорія самоспалахування

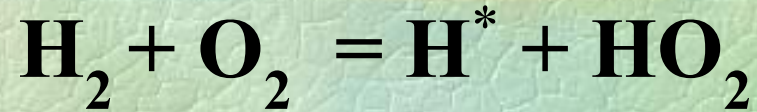
За ланцюговою теорією виникнення горіння (тобто різке збільшення швидкості реакції окислення) є наслідком накопичення в системі каталізуючих продуктів реакції - **активних центрів** (АЦ) - атоми, радикали або активні молекули, які мають енергію більшу, ніж енергія активації, що обумовлює їх високу реакційну спроможність.



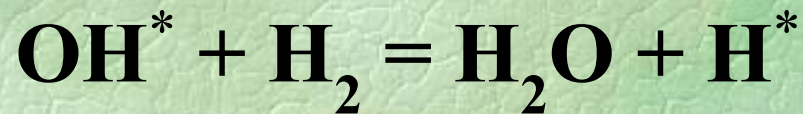
Ланцюговими називають процеси, у яких перетворення вихідних речовин у продукти реакції здійснюється шляхом регулярного чергування декількох реакцій за участю АЦ.

ТИПИ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ

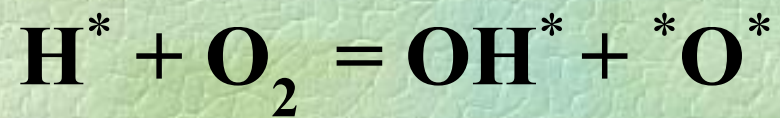
- **Зародження** (ініціювання) ланцюгів - стадія ланцюгової реакції, в якій утворюються вільні радикали з валентнонасичених молекул:



- **Продовження** ланцюга - стадія ланцюгової реакції, що йде із збереженням вільної валентності (один АЦП вступає в реакцію, внаслідок якої один АЦП утворюється):



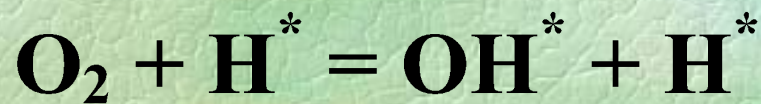
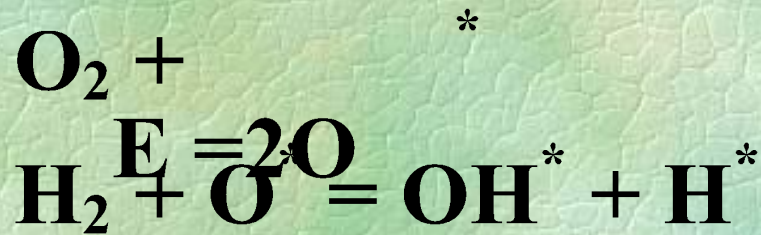
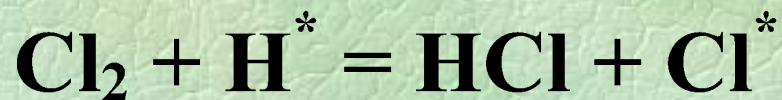
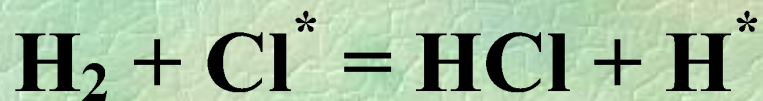
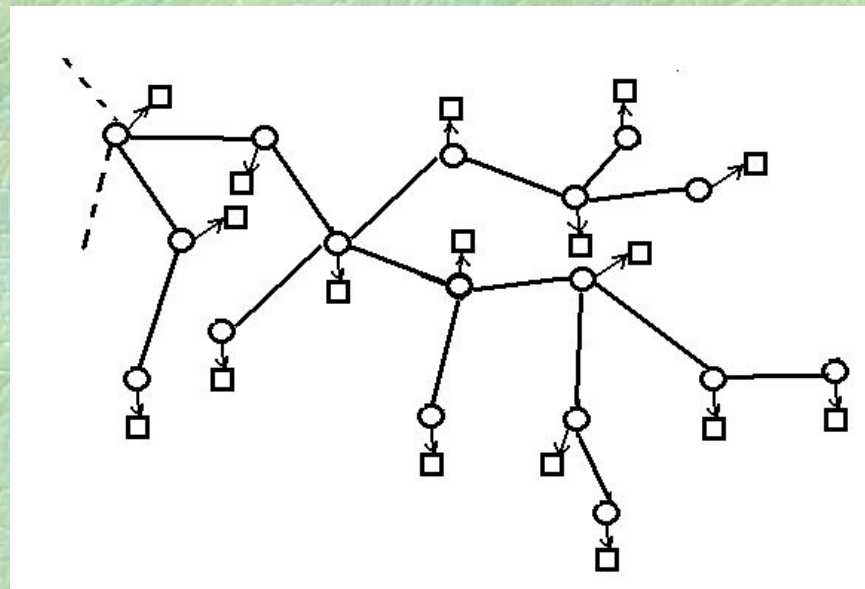
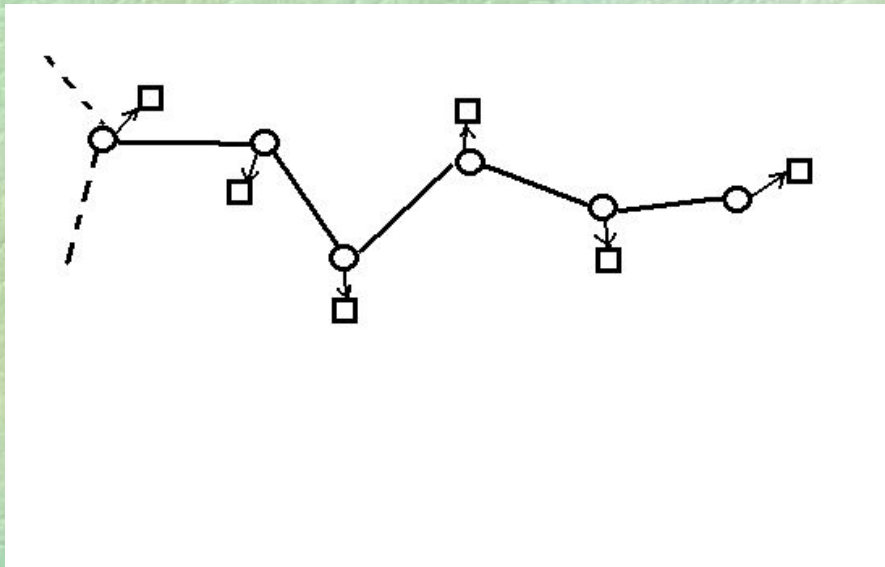
- **Розгалуження** ланцюгів - стадія ланцюгового процесу, у якій перетворення активних проміжних продуктів реакції призводить до збільшення числа вільних радикалів (один АЦП вступає в реакцію, внаслідок якої утворюється два чи більше АЦП):



- **Обрив** ланцюга - стадія ланцюгового процесу, що призводить до зникнення вільної валентності.



Схема нерозгалуженої та розгалуженої ланцюгової реакції



Швидкість ланцюгової реакції:

$$\omega_{\text{лр}} \equiv \frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + \omega_f - \omega_g$$

де n – концентрація активних центрів,

ω_0 - швидкість початкового ініціювання (утворення) АЦ,

ω_f - швидкість розгалуження ланцюга;

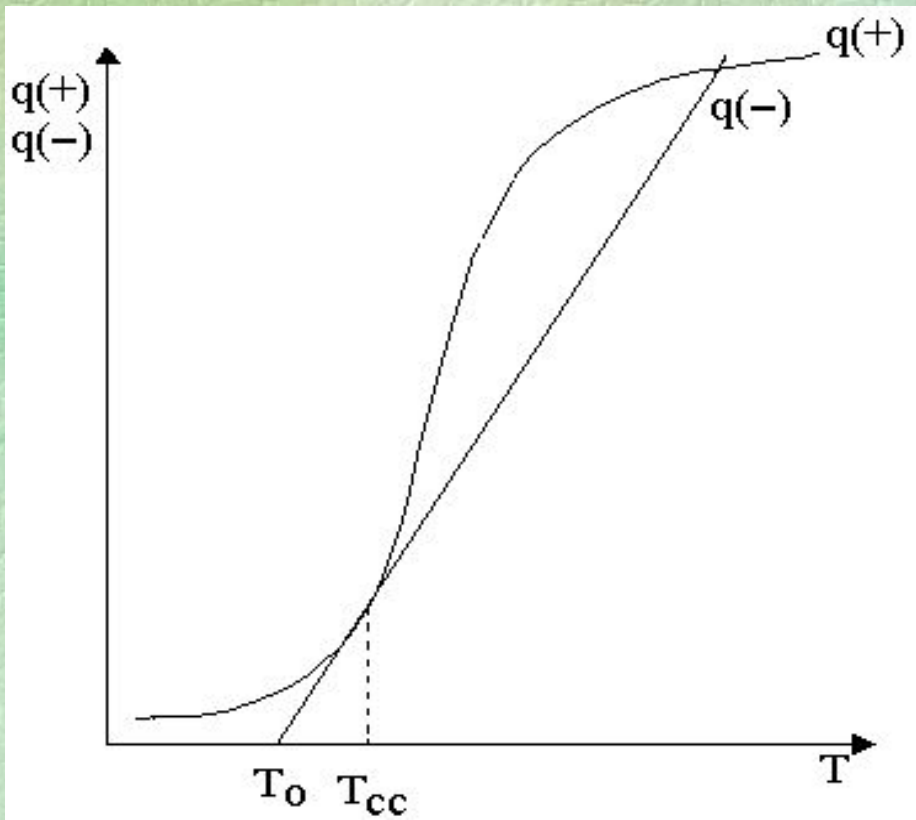
ω_g - швидкість обриву ланцюга.

Умовою самоспалахування є перебільшення швидкості реакції розгалуження над швидкістю обриву ланцюга $\omega_f \gg \omega_g$. При цьому загальна швидкість процесу $\omega_{\text{лр}}$ різко збільшується, реакція окислення переходить у процес горіння.

Спалахування відбувається після *періоду індукції* - часу, за який концентрація АЦ в системі досягне критичного значення (внаслідок протікання реакцій зародження й розгалуження).

2. ТЕМПЕРАТУРА САМОСПАЛАХУВАННЯ (T_{cc}). ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА T_{cc} .

Температура самоспалахування - найменша температура системи, при якій відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції, що призводить до появи полум'яного горіння.



$$T_{cc} = T_0 + RT_0^2/E_{акт}$$

На T_{cc} речовин впливають три групи факторів:

1) вид горючої речовини

- середня довжина вуглецевого ланцюга $l_{сер}$;
- теплотворна здатність горючої речовини Q_H .

2) склад горючої суміші

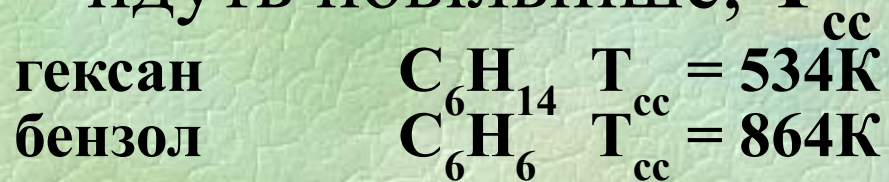
- концентрація горючої речовини в суміші $\phi_{гр}$;
- вміст кисню в окислювальному середовищі ϕ_{O_2} ;
- наявність негорючих газів в суміші $\phi_{нг}$;
- присутність каталізаторів або інгібіторів горіння.

3) умови, в яких знаходиться горюча суміш

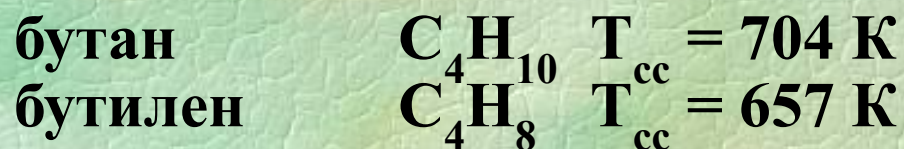
- площа тепловіддачі S ;
- об'єм $V_{гс}$ і діаметр посудини d ;
- коефіцієнт тепловіддачі α ;
- тиск в системі P ;
- початкова температура суміші T_0

2.1. Хімічна будова горючої речовини

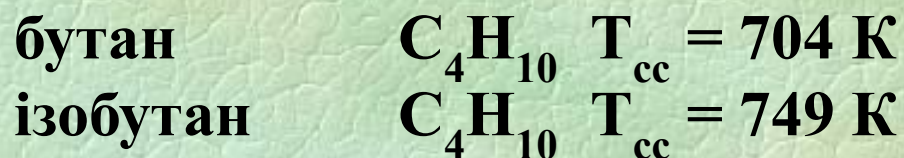
При збільшенні енергії розриву зв'язку реакція окислення, а отже й процес самонагрівання йдуть повільніше, T_{cc} підвищується.

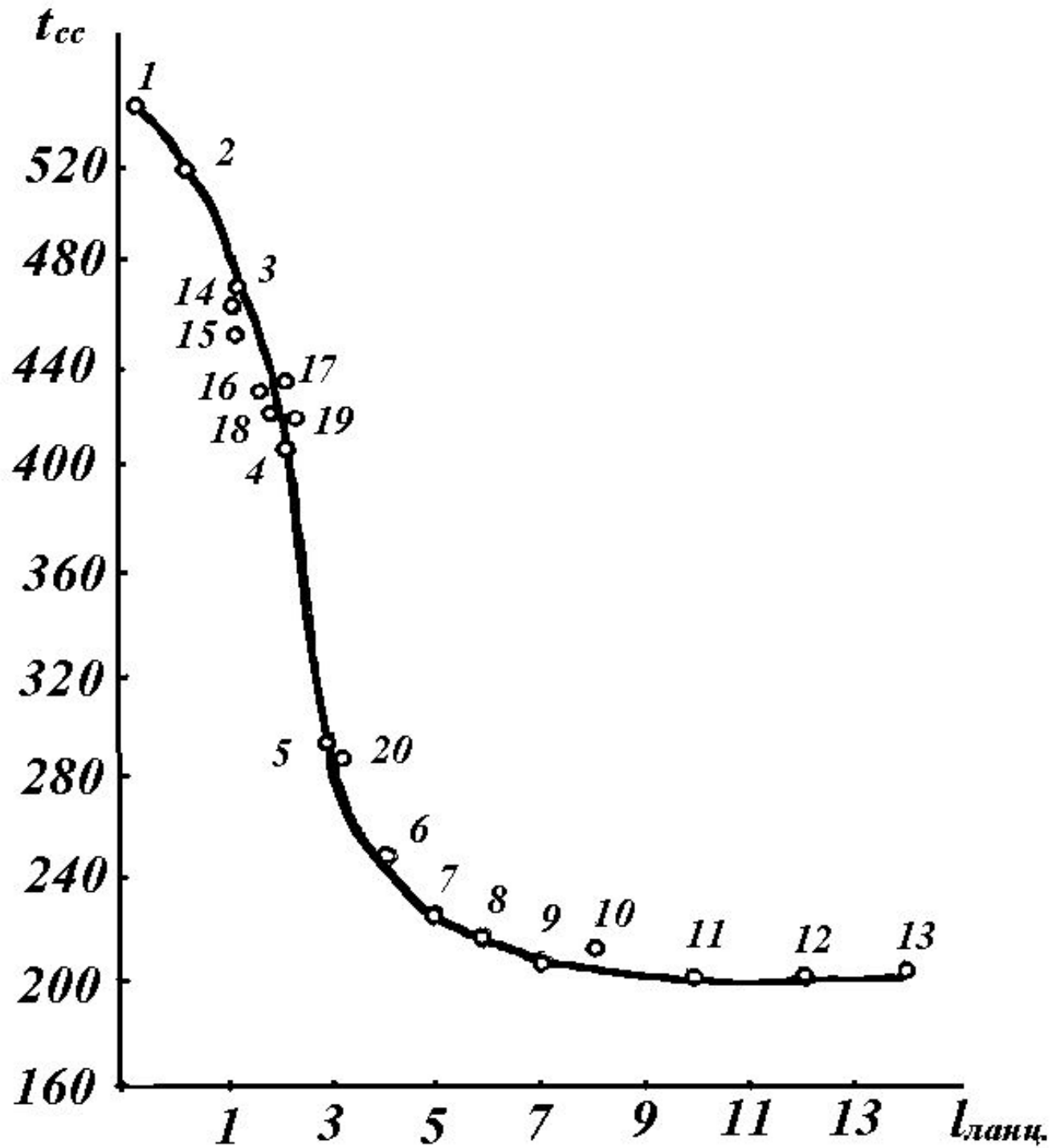


Сполуки з ненасиченими зв'язками окислюються легше, ніж насичені вуглеводні з таким самим числом атомів карбону, отже і T_{cc} нижче.



Для вуглеводнів ізомерної будови із збільшенням розгалужень в молекулі T_{cc} підвищується.





2.2. Склад горючої суміші

Концентрація горючої речовини

$$q(+)=Q_n V_{гс} w_{хр}$$

Найбільша швидкість хімічної реакції, а отже і тепловиділення в системі, спостерігаються за *стехіометричної* концентрації горючої речовини. Цій концентрації відповідає *мінімальна* $T_{сс}$.

1 моль ГР + β (1 моль O_2 + 3,76 моль N_2) - 100 %

1 моль ГР

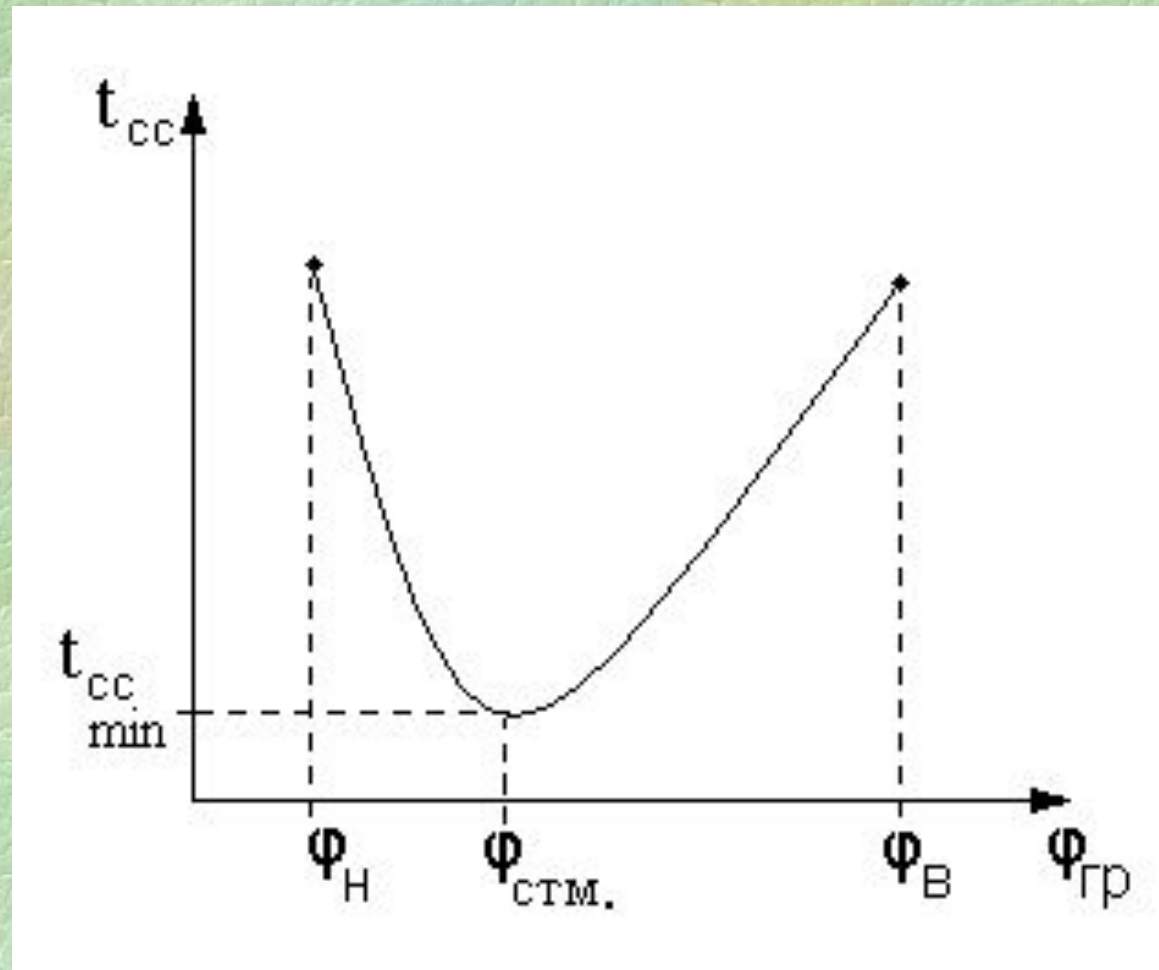
$$\varphi_{СТМ}^o = \frac{100\%}{1 + 4,76\beta}, \%$$

в повітрі:

$$\varphi_{СТМ}^o = \frac{100}{1 + \beta}, \%$$

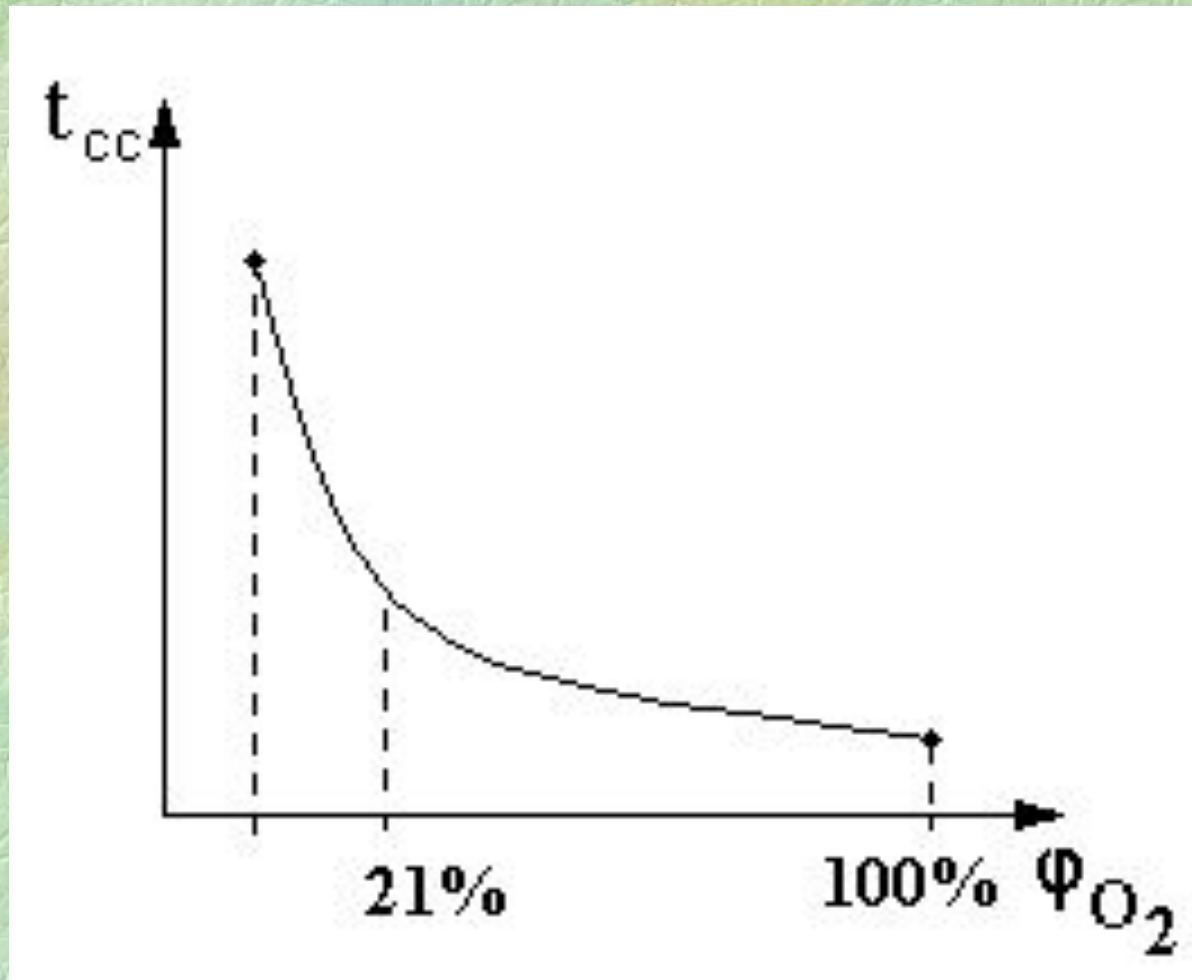
в кисні:

Існують такі концентрації горючої речовини ($\phi_{гр} < \phi_{н}$ або $\phi_{гр} > \phi_{в}$), за яких тепловиділення в системі буде недостатнім для самонагрівання і подальшого самоспалахування.



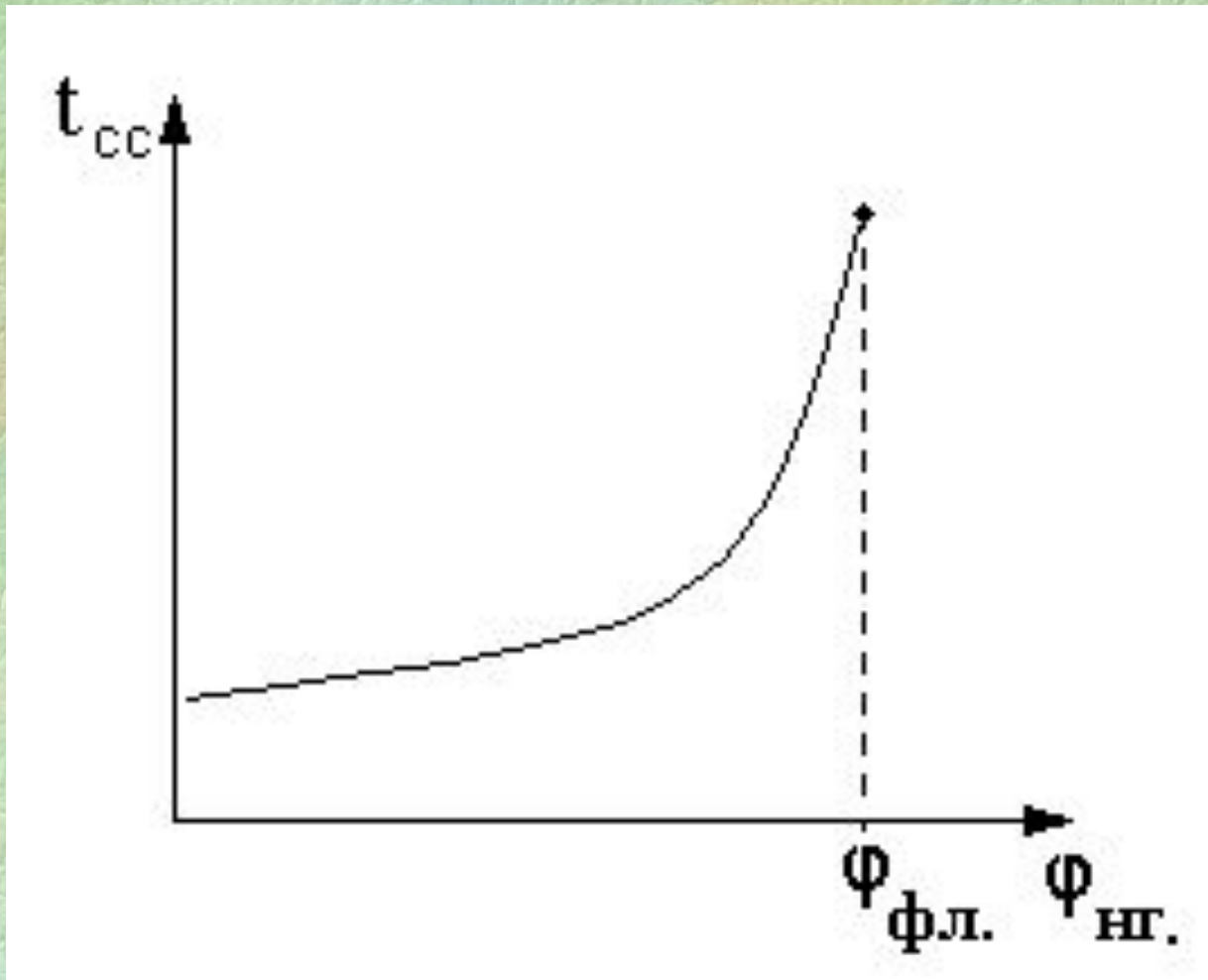
Концентрація кисню в окислювальному середовищі

$$\varphi_{\text{O}_2} \uparrow \quad W_{\text{хр}} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad T_{\text{сс}} \downarrow$$



Концентрація негорючих компонентів в суміші

$$\varphi_{\text{нг}} \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \downarrow \quad q(+)\downarrow \quad T_{\text{сс}} \uparrow$$



2.3. Умови, в яких знаходиться система

- Об'єм і діаметр посудини.

$$q(+)=Q_{\text{н}}V_{\text{гс}}W_{\text{хр}} \quad q(-)=\alpha S(T_{\text{сс}}-T_{\text{о}})$$

$$V_{\text{гс}} \sim d^3 \quad S \sim d^2$$

$$S/V \sim d^2/d^3 \sim 1/d \quad - \quad \text{визначальний розмір}$$

$$d \uparrow \quad S/V \downarrow \quad q(-) \downarrow \quad T_{\text{сс}} \downarrow$$

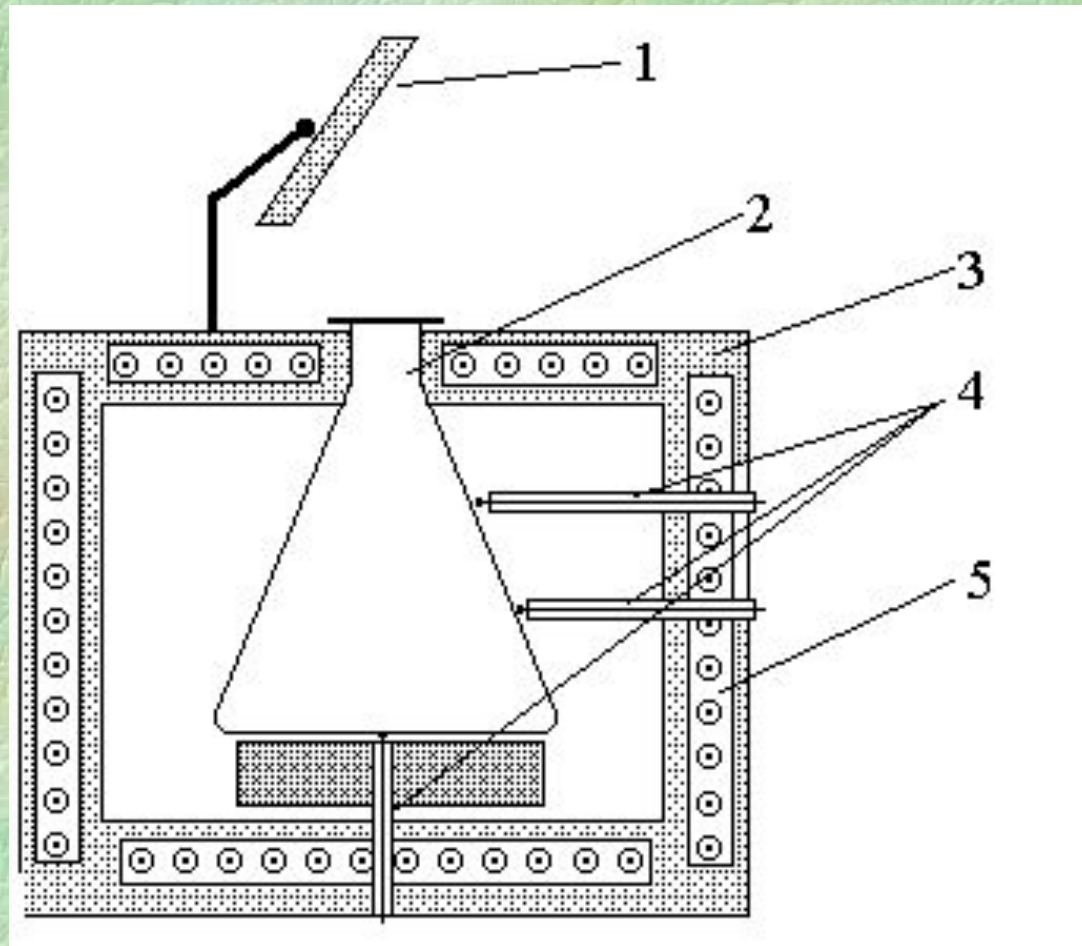
Вогнеперешкоджувач розбиває горючу систему на маленькі об'єми і різко збільшує площу тепловіддачі. При цьому $T_{\text{сс}}$ горючої системи різко збільшується і запалити таку суміш вже практично неможливо.

3. ВИЗНАЧЕННЯ T_{cc}

Експериментальні методи

- 1) метод впускання заздалегідь готової холодної суміші у вакуумовану нагріту посудину;
- 2) метод адіабатичного стиснення заздалегідь готової суміші;
- 3) метод “краплі”, коли горюча суміш утворюється в нагрітій посудині за рахунок випаровування горючої речовини.

Метод “краплі”



Розрахункове визначення T_{cc}

• при $l_{сер} \leq 5$ $t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{сер}}$

• при $l_{сер} \geq 5$ $t_{cc} = 300 - 38\sqrt{l_{сер} - 5}$

$$l_{сер} = \frac{\sum l_i}{n_{ланц}}$$

Ланцюг - безперервна послідовність пов'язаних атомів карбону, що починається і закінчується кінцевими групами (**m**).

$$n_{ланц} = 0,5 m (m - 1).$$

Залежність t_{cc} вуглеводнів від ефективної довжини вуглецевого ланцюга

l_{cp}	t_c	l_{cp}	t_c	l_{cp}	t_c	l_{cp}	t_c
3,0	470	6,1	232	9,1	208	12,1	204
3,1	465	6,2	231	9,2	208	12,2	204
3,2	460	6,3	230	9,3	208	12,3	204
3,3	455	6,4	229	9,4	207	12,4	204
3,4	450	6,5	228	9,5	207	12,5	204
3,5	444	6,6	227	9,6	207	12,6	204
3,6	439	6,7	226	9,7	207	12,7	204
3,7	433	6,8	225	9,8	206	12,8	204
3,8	426	6,9	224	9,9	206	12,9	204
3,9	420	7,0	223	10,0	206	13,0	204
4,0	413	7,1	222	10,1	206	13,1	204

Температуру самоспалахування інших класів органічних сполук можна розрахувати за формулою:

$$t_{cc} = a \cdot t_{cc}^{\text{алк}} + b$$

де **a**, **b** - константи гомологічного ряду

$t_{cc}^{\text{алк}}$ - температура самоспалахування алкана.

<i>Сполуки</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Спирти	0,6796	121,2
Ароматичні сполуки	0,6412	252,9
Форміати	0,7719	81,5
Ацетати	0,7909	52,0
Кислоти	0,7556	86,0

4. Практичне значення температури самоспалахування

T_{cc} використовують

- *для оцінки пожежної небезпеки речовин*

Чим нижче температура самоспалахування речовини, тим легше виникне горіння, і, отже, тим вище її пожежна небезпека

- *для визначення допустимої (безпечної) температури нагріву робочих поверхонь технологічного обладнання*

$$t_{\text{безп}} = 0,8 t_{cc}$$

- Для визначення групи вибухонебезпечних сумішей газів з повітрям при виборі вибухозахищеного енергоустаткування

Група вибухонебезпечних сумішей	T_{сс}, °C
T1	більше за 450
T2	300-450
T3	200-300
T4	135-200
T5	100-135
T6	85-100

Завдання на самопідготовку:

- 1. Вивчити матеріал
- 1. Демидов, Шандыба, Щеглов:- Горение и свойства горючих веществ, стор. 42-64.
- 2. Демидов, Саушев. Горение и свойства горючих веществ, стор. 70-103.