

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

**О. В. Тарахно, Д. Г. Трегубов,
К. В. Жернокльов, В. В. Коврегін**

**ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ
ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ.
ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ**

Навчальний посібник

Харків 2020

Авторський колектив:

- О. В. Тарахно, кандидат технічних наук, доцент – глави 1–8;
Д. Г. Трегубов, кандидат технічних наук, доцент – глави 1, 3, 4, 6, 7;
К. В. Жернокльов, кандидат хімічних наук, доцент – глави 2, 5, 8;
В. В. Коврегін, доктор наук з державного управління, доцент – глави 6–8

Рецензенти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник, **В. В. Литвиненко**, заступник директора Інституту радіаційних технологій НАН України;
доктор технічних наук **А. М. Корогодська**, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «ХП»;
доктор технічних наук, старший науковий співробітник, **Ю. П. Ключка**, начальник кафедри пожежної і техногенної безпеки об'єктів та технологій факультету пожежної безпеки Національного університету цивільного захисту України.

Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В.

Основні положення процесу горіння. Виникнення процесу горіння.
О 75 Навчальний посібник/ Тарахно О. В., Трегубов Д. Г., Жернокльов К. В., Коврегін В. В. Х.: НУЦЗУ, 2020. – 408 с.

У навчальному посібнику розглянуто два розділи: “Основи процесів горіння” та “Виникнення процесів горіння”, що входять до складу програми з вивчення дисциплін “Теорія розвитку та припинення горіння” і “Теорія горіння та вибуху”. У навчальному посібнику узагальнено відомості щодо наукових уявлень про горіння та вибух, а саме: класифікації процесів горіння та вибухів, матеріальний та тепловий баланси цих процесів, умови та механізми виникнення горіння – самоспалахування, самозаймання, вимушене запалювання.

Рівень викладення матеріалу навчального посібника дозволяє використовувати його не тільки у навчальному процесі для студентів та викладачів, але й у роботі інженерів, науковців та практичних фахівців, які працюють у сфері пожежної безпеки та цивільного захисту.

УДК 614.841.332

© Тарахно О. В., Трегубов Д. Г.,
Жернокльов К. В., Коврегін В. В., 2020
© НУЦЗУ, 2020

ISBN 978-617-619-023-3

ЗМІСТ

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ..... | 6 |
| РОЗДІЛ I. ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ | 9 |
| Глава 1. Визначення й загальні відомості про природу процесів горіння та вибуху..... | 11 |
| § 1.1 Сутність процесу горіння..... | 11 |
| § 1.2 Класифікація процесів горіння | 15 |
| § 1.3 Полум'я. Процеси, що відбуваються у полум'ї..... | 22 |
| § 1.4 Сутність та класифікація процесів вибуху | 30 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 43 |
| Глава 2. Кінетика процесу горіння | 44 |
| § 2.1 Загальні положення формальної хімічної кінетики | 45 |
| 2.1.1 Кінетична класифікація хімічних реакцій..... | 45 |
| 2.1.2 Швидкість хімічних реакцій | 47 |
| 2.1.3 Швидкість ланцюгових реакцій..... | 59 |
| § 2.2 Теорії, що пояснюють механізм реакції горіння | 72 |
| 2.2.1 Перекисна теорія окиснення | 72 |
| 2.2.2 Ланцюгова теорія окиснення | 77 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 81 |
| Глава 3. Матеріальний баланс процесу горіння | 82 |
| § 3.1 Основні поняття матеріального балансу..... | 82 |
| § 3.2 Розрахунок матеріального балансу процесу горіння..... | 92 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 106 |
| Глава 4. Тепловий баланс процесу горіння..... | 107 |
| § 4.1 Тепловий ефект хімічної реакції..... | 107 |
| § 4.2 Теплота згоряння. Види теплоти згоряння | 114 |
| § 4.3 Температура горіння речовин | 120 |
| 4.3.1 Види температури горіння | 122 |
| 4.3.2 Визначення температури горіння | 129 |
| § 4.4 Температура вибуху..... | 132 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 138 |
| РОЗДІЛ II. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ..... | 140 |
| Глава 5. Умови утворення горючої суміші | 144 |
| § 5.1 Концентраційні межі поширення полум'я | 144 |
| § 5.2 Чинники, що впливають на концентраційні межі поширення полум'я | 148 |
| § 5.3 Визначення концентраційних меж поширення полум'я | 163 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 177 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 6. Самоспалахування горючих систем..... | 178 |
| § 6.1 Теплова теорія самоспалахування..... | 178 |
| 6.1.1 Теплова теорія самоспалахування М. М. Семенова | 180 |
| 6.1.2 Стаціонарна теорія теплового вибуху Франк-Каменецького | 194 |
| § 6.2 Теорія ланцюгового самоспалахування | 200 |
| 6.2.1 Механізм ланцюгового самоспалахування | 200 |
| 6.2.2 Межі ланцюгового самоспалахування..... | 203 |
| § 6.3 Температура самоспалахування | 213 |
| 6.3.1 Фактори, що впливають на температуру самоспалахування | 214 |
| 6.3.2 Визначення температури самоспалахування | 235 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 253 |
| Глава 7. Самозаймання горючих систем | 255 |
| § 7.1 Сутність процесу самозаймання. Види самозаймання..... | 256 |
| § 7.2 Умови, які необхідні для виникнення самозаймання..... | 261 |
| § 7.3 Хімічне самозаймання..... | 265 |
| 7.3.1 Хімічне самозаймання при контакті речовин з киснем повітря | 266 |
| 7.3.2 Хімічне самозаймання речовин при контакті з водою | 277 |
| 7.3.3 Самозаймання речовин при контакті з хімічними окисниками | 281 |
| § 7.4 Теплове самозаймання | 286 |
| 7.4.1 Механізм теплового самозаймання..... | 287 |
| 7.4.2 Визначення параметрів теплового самозаймання..... | 288 |
| § 7.5 Фізичне самозаймання | 293 |
| 7.5.1 Механізм фізичного самозаймання вугілля | 294 |
| 7.5.2 Математична модель самозаймання вугілля | 297 |
| 7.5.3 Чинники, що впливають на процес фізичного самозаймання | 304 |
| 7.5.4 Заходи профілактики самозаймання вугілля..... | 309 |
| § 7.6 Мікробіологічне самозаймання | 312 |
| 7.6.1 Механізм мікробіологічного самозаймання рослинної сировини | 313 |
| 7.6.2 Фактори, що впливають на процес мікробіологічного самозаймання | 320 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 327 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 8. Вимушене запалювання горючих систем | 329 |
| § 8.1 Поняття і сутність процесу запалювання..... | 330 |
| § 8.2 Ініціювання горіння в холодному газі нагрітим тілом | 335 |
| 8.2.1 Стаціонарна теплова теорія запалювання | 335 |
| 8.2.2 Чинники, що впливають на процес запалювання..... | 345 |
| 8.2.3 Визначення спроможності розжарених тіл до підпалювання | 355 |
| § 8.3 Запалювання горючих систем електричними розрядами | 365 |
| 8.3.1 Теплова теорія запалювання електричними розрядами ... | 367 |
| 8.3.2 Іонна теорія запалювання електричними розрядами | 372 |
| 8.3.3 Фактори, що впливають на енергію запалювання | 373 |
| 8.3.4 Визначення спроможності електричних розрядів до підпалювання | 380 |
| § 8.4 Підпалювання горючих речовин променистим потоком тепла від полум'я | 384 |
| Питання для самостійної перевірки знань | 393 |
| Терміни та визначення | 394 |
| Предметний покажчик..... | 400 |
| Література | 402 |

ВСТУП

Потужний розвиток промисловості призвів до значних антропогенних порушень і техногенної перевантаженості території України, і, як наслідок, до зростання ризиків виникнення надзвичайних ситуацій різного характеру. Попередження надзвичайних ситуацій природного та техногенного характеру є актуальною проблемою сучасності. Забезпечення пожежної безпеки є невід'ємною частиною державної діяльності щодо охорони життя та здоров'я людей, національного багатства і навколишнього природного середовища. Питаннями забезпечення пожежної безпеки, запобігання і реагування на інші надзвичайні ситуації техногенного та природного характеру займається служба цивільного захисту.

Багато з надзвичайних ситуацій, що виникають, супроводжуються пожежами та вибухами. Історія боротьби з пожежами не менш довга, ніж усвідомлювана історія людства. І так само, як у стародавні часи вважалася могутньою людина, здатна легко викликати вогонь, не менший подив і захоплення викликають люди, здатні приборкати полум'я. І якщо ініціювати горіння для сучасної людини не проблема, то погасити пожежу і в наші часи, як і раніше, досить важко. Пожежі та загибель людей від них можна вважати другою стороною розвитку суспільства. У промислово розвинених країнах збитки від пожеж перевищують 1 % національного доходу й мають тенденцію до постійного зростання. Не є винятком і Україна, де щороку відбувається 50–60 тисяч пожеж, на яких гине 2–2,5 тисячі осіб, а матеріальні збитки перевищують 15–20 млн. гривень. Збитки, що завдані в процесі гасіння пожеж, дорівнюють, а інколи й перевищують збитки безпосередньо від вогню.

Основний процес під час пожежі – горіння речовин і матеріалів. Знання основних закономірностей виникнення, розвитку та припинення процесів горіння дозволяє фахівцям служби цивільного захисту ефективно вирішувати задачі профілактики та ліквідації надзвичайних ситуацій, пов'язаних із горінням речовин та матеріалів у різних агрегатних станах.

Основою навчальної дисципліни “Теорія розвитку та припинення горіння” є вивчення основних положень теорії виникнення та розвитку процесів горіння, умов, за яких горіння може призвести до вибуху, методик розрахункового та експериментального визначення ос-

новних параметрів пожежовибухонебезпеки речовин та матеріалів, основних положень теорії припинення горіння, фізико-хімічних основ розвитку пожежі та механізму дії різноманітних вогнегасних засобів.

Теоретичний матеріал базується на основі таких дисциплін як “Фізика”, “Хімія”, “Термодинаміка та теплопередача”. Як дисципліна професійного напрямку, “Теорія розвитку та припинення горіння” узагальнює та використовує теоретичні дослідження в галузі пожежовибухонебезпеки, практичний досвід роботи підрозділів Державної служби з надзвичайних ситуацій щодо протипожежних заходів, а також щодо гасіння пожеж. Як наукова дисципліна, “Теорія розвитку та припинення горіння” є теоретичною основою для вивчення таких дисциплін як “Пожежна тактика”, “Пожежна профілактика в населених пунктах”, “Пожежна профілактика технологічних процесів виробництва”, “Пожежна та аварійно-рятувальна техніка”, “Пожежна і виробнича автоматика”.

Мета вивчення дисципліни полягає в тому, щоб закласти фундамент наукових уявлень про горіння та вибух, умови, які можуть призвести до виникнення та припинення горіння, пожежовибухонебезпечні властивості різних речовин та матеріалів, фізико-хімічні основи розвитку пожежі як надзвичайної ситуації, механізм дії основних вогнегасних засобів. Знання цих теоретичних положень дозволить не тільки глибоко усвідомити взаємозв’язок показників пожежної небезпеки речовин із параметрами горіння, але і навчитися керувати процесом горіння, забезпечувати безпечні умови використання тих чи інших матеріалів, визначати умови, за яких можливе виникнення пожежі як надзвичайної ситуації, розраховувати основні параметри, що характеризують розвиток пожеж різних класів, а також основні параметри процесу пожежогасіння.

Завданням дисципліни є вивчення умов виникнення та механізмів розвитку надзвичайних ситуацій, що пов’язані з горінням та вибухом газоподібних, рідких, твердих горючих та вибухових речовин, а також матеріалів у дисперсному стані, ознайомлення з поняттями пожежовибухонебезпеки речовин і матеріалів та показниками, що визначають їх пожежну небезпеку, оволодіння методиками розрахункового й експериментального визначення основних показників вибухової і пожежної небезпеки речовин і матеріалів, вивчення загальних закономірностей розвитку пожежі в огороженні та на відкритому просторі, ознайомлення з механізмами припинення го-

ріння, способами і засобами запобігання виникненню та припинення горіння за допомогою вогнегасних речовин різних класів.

Дисципліни “Теорія розвитку та припинення процесів горіння” складається з п'яти розділів:

1. Основи процесів горіння та вибуху;
2. Виникнення процесів горіння;
3. Розвиток процесів горіння;
4. Фізико-хімічні основи розвитку пожеж;
5. Запобігання та припинення процесів горіння.

Основним завданням навчального посібника є пояснення хімічного та фізичного змісту розділів “Основи процесів горіння” та “Виникнення процесу горіння”. У ньому викладено результати фундаментальних досліджень, які були проведені світовою та радянською науковою школою, а також сучасні вітчизняні досягнення, щодо яких необхідно бути обізнаними при практичному використанні процесів горіння.

Посібник призначений для фахівців, що цікавляться й досліджують процеси горіння.

РОЗДІЛ I. ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ

В основі всіх процесів, що відбуваються під час пожежі, лежить процес горіння – одне з найцікавіших і життєво необхідних для людей явищ природи. Наукове вивчення процесів горіння розпочалося значно пізніше, ніж використання цих процесів на практиці. Воно стало можливим завдяки розвитку фізики й хімії.

Вивчення процесу горіння відбувається з початку свідомої діяльності людини, причому для цього залучаються результати, отримані в самих різноманітних галузях природничих наук: хімії, фізики, газової динаміки, прикладної математики тощо.

Сутність процесу горіння з'ясував у середині 18-го сторіччя російський вчений М.В. Ломоносов. Він перший дійшов висновку, що горіння є хімічним процесом сполучення горючої речовини з повітрям. Французький учений Лавуазьє в 1773 році довів, що окисником є не все повітря, а тільки вхідний у його склад кисень. Так, у другій половині XVIII в. було науково доведено, що горіння – це реакція окиснення.

Проте фундамент теорії горіння та вибуху як наукового напрямку був закладений лише на початку 19-го століття. Так, 25 травня 1812 р. в Англії на одній із вугільних шахт стався вибух, який уніс життя 92 чоловік. Після цієї катастрофи в Англії було засноване товариство по запобіганню аваріям на вугільних шахтах. А двома роками пізніше в Королівському науковому товаристві Англії сером Хемфрі Деві був виконаний ряд досліджень полум'я. Надалі вчені й інженери Америки, Європи і Росії, що займалися дослідженнями з метою боротьби з аваріями в шахтах, зробили значний внесок у розвиток науки про горіння. Наприкінці XIX ст. російський академік О.М. Бах розробив теорію автоокиснення й довів, що горіння є окремим випадком загальних процесів окиснення (через утворення пероксидних сполук, які нестійкі, схильні до розкладання й розпадаються з виділенням найбільш активного атомарного кисню).

Спочатку увага дослідників горіння була спрямована тільки на хімічні аспекти, тобто на вивчення перетворення речовин при горінні. Однак для практичного використання горіння необхідно було досліджувати й фізику процесу, тобто вивчити явища поширення полум'я й запалювання, температуру й випромінювання газів зго-

ряння. Початок розвитку сучасної теорії горіння можна віднести до того часу, коли Маляр і Ле-Шательє почали дослідження поширення полум'я за допомогою фотозйомки (1883 р.). Основа теорії теплового прискорення реакції горіння, сформульована в 1884 р. Вант-Гоффом, була розвинена в 1928 р. академіком М. М. Семеновим, за що він у 1956 р. був визнаний гідним Нобелівської премії. М. М. Семенов є також автором теорії ланцюгових реакцій горіння. Ці теорії дозволяють пояснити механізм переходу керованого процесу горіння в некерований (перехід звичайного горіння у вибухову), а також кількісно оцінити газові вибухи. З початком цих досліджень вивчення горіння вступило в новий важливий етап.

Одними з перших об'єктів досліджень процесів горіння у промисловості були доменні печі. Проте у зв'язку з винайденням у другій половині 19-го століття двигунів внутрішнього згорання розширюються дослідження горіння, поступово виділившись в окрему галузь знань. Ця галузь науки бурхливо розвивається на початку 20-го століття, коли були побудовані літаки й усе більш інтенсивно розвивалися автомобільна й авіаційна галузі промисловості. Вивчення горіння у двигунах внутрішнього згорання не тільки сприяло вдосконаленню останніх, але й зробило важливий внесок у науку про горіння. У цей час вивчення горіння успішно розвивається у сферах фундаментальних досліджень і практичного застосування процесів горіння. Помітний якісний та кількісний стрибок у розвитку цих досліджень відбувся перед самим початком Другої світової війни у зв'язку з розробкою реактивних і ракетних двигунів. Широко відомі наукові праці у галузі горіння Я.Б. Зельдовича, В.М. Кондратьєва, Ю.Б. Харитонова та ін. Інтенсивні дослідження у галузі горіння тривають і сьогодні.

ГЛАВА 1. ВИЗНАЧЕННЯ Й ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПРИРОДУ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ТА ВИБУХУ

Літературні джерела: 1-25, 30, 31, 33, 36, 41, 64, 65, 69, 70, 76, 87, 93, 103.

Для того щоб ефективно впливати на процес горіння, необхідно глибоко розуміти фізичну та хімічну сутність процесів, що відбуваються під час горіння.

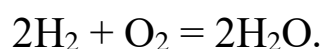
Незважаючи на те, що процес горіння вивчений досить повно і всебічно, надати єдине, вичерпне його визначення достатньо важко. Процес горіння відноситься до тих процесів, які широко використовуються як у повсякденному житті, так і у виробничій діяльності людини. Складність визначення поняття процесу горіння полягає у тому, що сам напрямок формулювання залежить від тієї позиції й мети, з якими підходять до вивчення цього явища. У кожному із формулювань відображаються саме ті задачі, які розв'язуються певною галуззю діяльності. Проте загальним є те, що основою процесів горіння є швидкі екзотермічні окислювально-відновні реакції, які підкоряються законам збереження матерії, енергії, хімічної кінетики, хімічної термодинаміки, та іншим фундаментальним законам природи.

§ 1.1 Сутність процесу горіння

Процес горіння складається з багатьох пов'язаних між собою окремих процесів, як фізичних, так і хімічних. Фізика горіння зводиться до процесів тепло-масообміну і переносу в реагуючій системі. Хімія горіння полягає у протіканні окислювально-відновних реакцій, що складаються з цілого ряду елементарних актів, пов'язаних із переходом електронів від одних речовин до інших – від відновника до окисника.

Із курсу загальної хімії відомо, що реакції, які протікають із зміною ступеня окиснення атомів, називають окислювально-відновними. Прикладом такого процесу може бути взаємодія водню та кисню. Атом гідрогену віддає свій валентний електрон, необхідний для заповнення зовнішньої орбіти кисню, але зважаючи на те, що для завершення орбіти необхідний не один, а два електрони, атом кисню одержує його від другого атома гідрогену. Різноманітні іо-

ни, підкоряючись силам кулонівського притягання, об'єднуються з утворенням стійкого кінцевого продукту – молекули води:

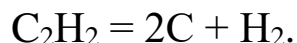


Процес віддання валентних електронів називають *окисненням*, а речовини, здатні віддавати валентні електрони, називають *відновниками*. Усі горючі речовини, як правило, є відновниками. Легко віддають валентні електрони речовини з менш заповненою орбітою та з більшою кількістю електронних орбіт. До таких речовин відносяться речовини першої та другої груп: гідроген, лужні та лужноземельні метали; речовини третьої групи: бор і алюміній; четвертої групи: карбон; п'ятої групи: фосфор; шостої – сульфур і т.п. Основну масу горючих речовин являють собою органічні речовини. При окисненні речовини ступінь її окиснення збільшується.

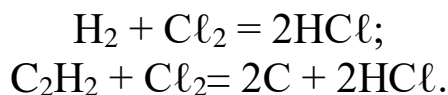
Процес приєднання валентних електронів називають *відновленням*, а речовини, здатні їх приєднувати, – *окисниками*. Прості речовини, для заповнення зовнішньої валентної орбіти яких бракує одного або двох електронів, легше їх приймають, ніж віддають, і тому в хімічних реакціях вони відновлюються, виступаючи при цьому в ролі окисника. До таких простих речовин можна віднести: речовини сьомої групи – галогени F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , а також шостої групи – кисень O_2 і озон O_3 .

Окислювально-відновні реакції можуть бути *міжмолекулярними* і *внутрішньо молекулярними*. Міжмолекулярні реакції протікають зі зміною ступеня окиснення атомів у різних молекулах. Внутрішньомолекулярні реакції протікають зі зміною ступеня окиснення різних атомів в одній і тій самій молекулі.

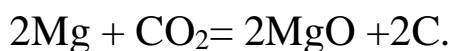
Під час пожежі, практично завжди, окисником є кисень повітря, але підтримувати горіння можуть і інші речовини, у складі яких є елементи з високим ступенем окиснення. З урахуванням цього до поняття горіння, в широкому розумінні, можна включити найрізноманітніші хімічні реакції між елементами та їх сполуками, включаючи реакції розпаду ендотермічних речовин. Так, відомо, що ряд речовин, наприклад стиснутий ацетилен, хлористий нітроген та ін., за певних умов можуть розкладатися з вибухом:



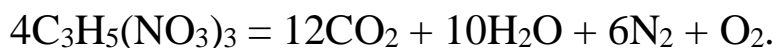
Горіння відбувається не тільки за рахунок утворення оксидів при взаємодії горючих речовин із киснем, але також за рахунок утворення фторидів, хлоридів і нітридів:



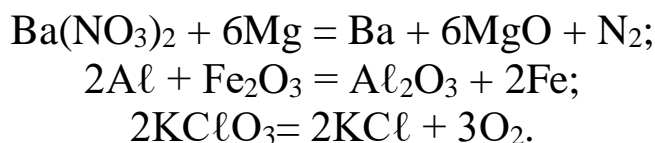
До реакцій горіння можна віднести реакції взаємодії деяких речовин із парою сірки, а також реакції активних металів з оксидом карбону (IV):



У випадку горіння вибухових речовин, піротехнічних виробів та інших сполук із позитивним кисневим балансом реакція може протікати за рахунок кисню, що міститься в молекулі самої горючої речовини:



Горіння речовин може відбуватися за рахунок кисню, що знаходиться у складі інших речовин, здатних його легко віддавати. Такі речовини відносяться до окисників. Це можуть бути такі речовини як пероксид гідрогену, оксигеновмісні кислоти: нітратна (HNO_3), сульфатна (H_2SO_4), перманганатна (HMnO_4) тощо. Окисники можуть бути й у твердому стані, наприклад, оксиди металів із високим ступенем окиснення (оксид хрому CrO_3 ; оксиди мангану MnO_2 , Mn_2O_7), солі оксигеновмісних кислот – хлоратної, перхлоратної, нітратної, сульфатної і т.п. кислот: бертолетова сіль (KClO_3), селітри (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3), перманганат калію (KMnO_4) та інші. Розкладання речовин окисників відбувається при їхньому нагріванні, стисненні, сильному ударі.



Для протікання процесу горіння за рахунок кисню окисника горюча речовина й окисник повинні бути попередньо подрібнені й ретельно перемішані для збільшення взаємної поверхні контакту. Горіння таких сумішей відбувається з великою швидкістю, тому що кисень у момент виділення знаходиться в атомарному стані.

Взаємодія горючих речовин із цими та іншими окисниками може стати причиною їх самозаймання та виникнення пожежі.

Із приведених прикладів видно, що процес горіння може бути результатом не тільки реакцій з'єднання, але і розкладання речовин.

Процеси горіння й окиснення є близькими, але між ними існує й певна різниця. Окисні процеси завжди протікають із виділенням теплоти, але не всі ці реакції протікають у вигляді горіння. Чим же відрізняється процес горіння від реакцій окиснення? Окиснення горючих речовин протікає за нормальних умов постійно, але з дуже малою швидкістю, що зумовлено високою енергією активації таких систем. Так, наприклад, реакція окиснення водню киснем повітря за кімнатної температури триватиме близько 1,6 мільйонів років. Урахування такого процесу практичного значення не має. За підвищеної температури до 400 °С окиснення закінчиться через 80 діб, а за наявності джерела запалювання з температурою понад 600 °С – відбудеться майже миттєво. Отже горіння – відносно швидкий процес, тому до горіння відносять не всі окислювально-відновні реакції. Наприклад, окиснення етилового спирту в оцтовий альдегід протікає з виділенням енергії, але швидкість реакції і тепловиділення є недостатніми для нагрівання продуктів реакції до їхнього світіння. Повільні реакції (низькотемпературне окиснення, біохімічне окиснення) і дуже швидкі (вибухове перетворення) не входять в поняття горіння. Горіння зумовлюють реакції, час протікання яких звичайно вимірюється секундами або, частіше, – частками секунд.

Горіння супроводжується виділенням теплоти. Тому до горіння призводять не будь-які реакції, що протікають відносно швидко, а ті, які в сукупності є екзотермічними. Реакції, що йдуть із затратою тепла ззовні, не відносяться до горіння. Горіння – процес, що самопідтримується за рахунок виділення теплоти. Тому горіння обумовлюють не будь-які екзотермічні реакції, а лише ті, сумарна теплота яких є достатньою для того, щоб процес став здатним до самостійного поширення.

На практиці використовують реакції горіння, теплота яких, крім того, є достатньою для отримання того або іншого корисного ефекту.

Таким чином можна сказати, що сучасна фізико-хімічна теорія відносить до горіння всі хімічні процеси, пов'язані зі швидким перетворенням і тепловим або дифузійним їх прискоренням; при цьому енергія, що виділяється, не встигає поступово розсіятися в навколишньому середовищі, й тому її виділення ми можемо спостерігати у вигляді тепла і світла.

Горіння – це складний фізико-хімічний процес, основою якого є швидка реакція окиснення, що супроводжується інтенсивним виділенням енергії у вигляді тепла та світлового випромінювання.

Отже реакції горіння є різноманітними, але не всі вони є характерними для пожеж. На більшості пожеж в основі горіння лежать реакції взаємодії горючих речовин із повітрям, тому надалі будемо розглядати в основному лише *реакції, за яких горючі речовини й матеріали під впливом високих температур вступають у хімічну взаємодію з киснем повітря, перетворюючись у продукти горіння.*

Таким чином, *характерними ознаками процесу горіння є:*

- велика швидкість хімічного перетворення (реакції окиснення);
- виділення достатньої кількості тепла;
- здатність до самостійного підтримування процесу, тобто самопоширення.

Для виникнення та протікання горіння необхідними умовами є:

- наявність горючої системи (тобто горючої речовини та окисника у певному співвідношенні);
- вплив на горючу систему теплового імпульсу достатньої потужності.

§ 1.2 Класифікація процесів горіння

Речовини, що беруть участь у горінні, можуть бути в газоподібному, рідкому і твердому станах, заздалегідь перемішані між собою або не перемішані, поступати в зону протікання хімічної реакції з різною швидкістю; горіння може поширюватися по горючій суміші за рахунок різкого стиснення або передачі тепла. Отже процеси горіння дуже різноманітні і класифікувати їх можна за декількома ознаками.

Класифікація процесів горіння за агрегатним станом компонентів горючої суміші в зоні горіння

Як відомо, речовини можуть знаходитися у трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому та твердому. Якщо в горючій системі відсутні поверхні розділу між реагентами, то таку систему називають гомогенною; якщо між реагентами є поверхні розділу, то таку систему називають гетерогенною.

Залежно від того, в якому агрегатному стані знаходяться компоненти горючої суміші в зоні горіння, розрізняють два режими горіння: *гомогенне* горіння, коли обидва компоненти в зоні горіння знаходяться в однаковому агрегатному стані, й *гетерогенне* горіння, коли компоненти горючої суміші в зоні горіння знаходяться в різних агрегатних станах.

Під час пожежі окисником найчастіше виступає газ, кисень повітря, отже горіння буде гомогенним за умови, що горюча речовина в зоні горіння також перебуває у газоподібному стані. Рідини та більшість твердих матеріалів також горять здебільшого в гомогенному режимі, бо до зони горіння надходять газоподібні продукти їхнього випаровування або термічного розкладання. З поверхні конденсованої речовини виходить потік пари або газоподібних продуктів розкладання, і горіння відбувається у процесі змішування цих речовин із газоподібним окисником. Таке горіння можна називати *квазігетерогенним*, але не гетерогенним, тому що сам процес горіння відбувається вже не на межі фаз. Тепловий потік із зони горіння доставляє тепло, необхідне для газифікації конденсованої фази (випаровування та термічного розкладання).

Швидкість хімічної реакції при гомогенному горінні залежить від концентрації в системі як горючої речовини, так і окисника, а також від температури (докладніше дивись главу 2):

$$\omega_{\text{xp}} = k_0 \varphi_{\text{Гр}}^n \varphi_{\text{ок}}^m \exp\left(\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}\right),$$

де $\varphi_{\text{Гр}}$, $\varphi_{\text{ок}}$ – концентрації горючої речовини та окисника в системі;
 n , m – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції горіння;
 k_0 – константа швидкості реакції;

R – універсальна газова стала;
 T – температура в зоні горіння;
 E_{акт} – енергія активації.

Якщо горіння твердих речовин не супроводжується розкладанням речовини з виділенням летучих компонентів, то горюча речовина й окисник в зоні реакції залишаються в різних агрегатних станах; при цьому горіння є *гетерогенним*. Для того щоб горіння було дійсно гетерогенним, конденсована фаза повинна мати дуже високу температуру кипіння або розкладання, так, щоб за температури горіння її випаровуванням чи газифікацією можна було знехтувати. У протилежному випадку горінню передуює процес утворення достатньої кількості газів і горіння буде мати гомогенний режим.

Прикладом гетерогенного (безполум'яного) горіння є горіння антрациту, коксу, а в умовах пожежі – твердого карбонізованого залишку, який утворюється наслідок розкладання твердих горючих матеріалів, наприклад деревини. У цьому випадку всі летючі продукти піролізу вже вигоріли і горіння відбувається безпосередньо на поверхні карбонізованого матеріалу.

Швидкість хімічної реакції під час гетерогенного горіння визначається концентрацією окисника на одиниці поверхні горіння:

$$\omega_{\text{хр}} = k_{\text{o}} \varphi_{\text{ок}}^m \exp\left(\frac{-E_{\text{акт}}}{RT}\right).$$

Швидкість поширення гетерогенного горіння, як правило, нижча від швидкості поширення гомогенного (полум'яного) горіння. Інтенсивність гетерогенного горіння залежить як від надходження окисника (кисню повітря) до зони горіння, так і від ступеня розвиненості поверхні горючого матеріалу, на якій протікають хімічні реакції окиснення.

Під час пожежі процес часто ускладнюється тим, що конденсована фаза зазнає часткового термічного розкладання. Тоді виникає *змішаний режим горіння*, де реакції горіння протікають частково гетерогенно – на поверхні конденсованої фази, частково гомогенно – в об'ємі газу. У техніці велике значення має горіння вугілля, що містить карбон і деяку кількість органічних речовин, які при нагріванні палива розкладаються й виділяються у вигляді пари й газів. При по-

вільному нагріванні спостерігається чітка стадійність початкового етапу горіння – спочатку вихід летучих компонентів та їх запалювання, потім запалювання й горіння твердого карбонізованого залишку, що, крім карбону, містить мінеральну частину палива – золу.

Гетерогенне горіння може виникнути і на початковій стадії пожежі, коли потужності джерела запалювання не вистачає для інтенсивного попереднього прогрівання волокнистих і пористих твердих матеріалів, які при нагріванні утворюють твердий вуглецевий залишок. Процес розкладання горючих матеріалів (їх піролізу) й утворення горючої газоповітряної суміші, здатної до полум'яного (гомогенного) горіння, відбувається дуже повільно. Таке горіння ми спостерігаємо у вигляді *тління*. У процесі подальшого накопичення теплоти у твердому горючому матеріалі, підвищення його температури та збільшення глибини прогрівання поверхневого шару інтенсифікується процес піролізу. При цьому летючі компоненти, змішуючись із повітрям, утворюють горючу суміш, що запалюється під впливом високих температур зони гетерогенного горіння. Починається інтенсивне полум'яне горіння, що швидко поширюється по поверхні твердих матеріалів. Отже, безполум'яне горіння може переходити до полум'яного горіння. За таким механізмом виникає більшість пожеж, пов'язаних із горінням твердих горючих матеріалів під впливом малопотужних джерел запалювання: іскор, недопалків, що жевріють, не загашених сірників і т.п.

Класифікація процесів горіння за способом утворення горючої суміші

Хімічна реакція горіння, у більшості випадків, є складною, тобто складається з великого числа елементарних хімічних процесів. Крім того, хімічне перетворення при горінні тісно пов'язане з рядом фізичних процесів (перенесенням тепла й мас, створенням молекулярного контакту між реагентами) і характеризується відповідними гідро- та газодинамічними закономірностями. У силу комплексної природи горіння, його сумарна швидкість практично ніколи не є тотожною швидкості виключно хімічної взаємодії реагентів системи. Більше того, для гетерогенних процесів швидкість горіння часто є еквівалентною швидкості того або іншого виключно фізичного лімітуючого процесу (випаровування, дифузії і т.п.).

Таким чином, у процесі горіння так само, як і в інших хімічних процесах, обов'язковими є два етапи: створення молекулярного контакту між реагуючими компонентами і сама взаємодія молекул з утворенням продуктів реакції. Швидкість перетворення вихідних продуктів у кінцеві залежить від швидкості змішування реагентів шляхом молекулярної й турбулентної дифузії та від швидкості хімічної реакції:

$$\omega_{\text{гор}} = \omega_{\text{диф}} + \omega_{\text{хр}}.$$

Повний час згорання хімічно неоднорідної системи складається з часу, необхідного для виникнення фізичного контакту між горючою речовиною та киснем повітря, і часу самої хімічної реакції:

$$\tau_{\text{гор}} = \tau_{\text{диф}} + \tau_{\text{хр}}.$$

У граничному випадку характеристики горіння можуть визначатися тільки швидкістю хімічного перетворення, тобто кінетичними константами і чинниками, що впливають на них, або тільки швидкістю дифузії й чинниками, що впливають на неї. Отже, залежно від умов сумішоутворення компонентів і від співвідношення швидкості хімічної реакції горіння та швидкості сумішоутворення розрізняють два характерних режими горіння: *кінетичний і дифузійний*. Визначальним у цьому випадку є питання про те, яка з цих стадій є лімітуючою в сумарній швидкості процесу горіння – швидкість сумішоутворення чи швидкість хімічного перетворення компонентів суміші в продукти горіння.

Під час пожежі в основному зустрічається горіння заздалегідь не змішаних газів. Горюча суміш утворюється в самій зоні горіння. Компоненти реакції поступають в зону взаємодії з різних середовищ, кожне з яких містить тільки один з реагуючих компонентів. При цьому взаємодія можлива тільки внаслідок перенесення реагуючих компонентів за рахунок дифузії через межу розділу обох середовищ.

Час дифузії кисню до горючої речовини як фізичного процесу незрівнянно більший за час, необхідний для протікання хімічної реакції. Коли швидкість перенесення речовини менше швидкості реакції, то швидкість горіння визначається лише швидкістю масообміну (швидкістю дифузії кисню до горючої речовини). У цьому випадку:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{диф}} \gg \tau_{\text{хр}}, & \quad \tau_{\text{гор}} \approx \tau_{\text{диф}}; \\ \Omega_{\text{гор}} \approx \Omega_{\text{диф}}, & \quad \Omega_{\text{диф}} = \gamma \varphi_{\text{ок}}, \end{aligned}$$

де $\varphi_{\text{ок}}$ – концентрація окисника в об'ємі;
 γ – коефіцієнт масовіддачі.

У цьому випадку прийнято говорити, що реакція горіння протікає в дифузійній області, а саме горіння називають *дифузійним*.

При горінні горючого газу, який витікає в атмосферу повітря, кисень дифундує через шари продуктів горіння, поступає до зони горіння, де вступає в хімічну реакцію з горючою речовиною. Внаслідок дифузії окисника із навколишнього середовища концентрація пального на деякій відстані від місця виходу знизиться зі 100 % до певного співвідношення, за якого можливе протікання швидкої хімічної реакції. Через великий надлишок горючої речовини в цій області утворюються продукти неповного згоряння, а карбон, що утворився в цій області, зумовлює яскраво-жовте свічення дифузійного полум'я. При цьому поблизу межі розділу один із реагуючих компонентів, який знаходиться в нестачі відносно стехіометричного співвідношення, витрачається практично повністю.

Якщо вже є готова суміш, що складається з горючого газу й окисника, то сумарна швидкість процесу горіння залежить в основному від швидкості протікання хімічної реакції між горючою речовиною і окисником, і, отже, горіння класифікують як *кінетичне*. Повний час згоряння хімічно однорідної системи приблизно дорівнює часу, що витрачається на протікання самої хімічної реакції:

$$\tau_{\text{гор}} \approx \tau_{\text{хр}}, \quad \Omega_{\text{гор}} \approx \Omega_{\text{хр}}.$$

Кінетичний режим характерний для процесу виникнення гомогенного горіння. Під час пожежі кінетичне горіння можливе на початковій стадії розвитку пожежі.

Якщо відбувається згоряння достатньо великого об'єму горючої суміші у замкненому або обмеженому просторі, воно сприймається як вибух, бо енергія, що виділяється при згорянні суміші, не встигає відводитися за межі даного об'єму, тиск зростає і призводить до руйнування конструкцій. Горіння таких сумішей відбувається миттєво внаслідок великої швидкості хімічних реакцій за високої температури.

Режим горіння залежить також від інтенсивності змішування, ступеня рівномірності та пропорцій змішування компонентів горючої суміші. Наприклад, при аварійному фонтануванні газу зі свердловини під великим тиском сумішоутворення буде настільки інтенсивним і рівномірним перед факелом, що горіння буде майже повністю кінетичним. За наявності в горючому газі конденсату воно буде дифузійно-кінетичним, а при сталому горінні фонтануючої нафти режим горіння буде дифузійним.

При дифузійно-кінетичному горінні (проміжна область) швидкість хімічної реакції та швидкість дифузії кисню є порівняними, а на швидкість горіння впливають як хімічні, так і фізичні чинники.

Класифікація процесів горіння за механізмом поширення горіння

Після виникнення горіння зона хімічної реакції починає поширюватися по горючій системі. Залежно від механізму поширення зони реакції по горючій суміші розрізняють два характерних режими горіння: дефлаграційний та детонаційний.

За відносно невеликих швидкостей поширення зони хімічних реакцій по горючій суміші (зі швидкістю від $0,5$ до $50 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$) відбувається пошарове запалювання холодної газової суміші за рахунок її нагрівання від зони горіння. Передача тепла і є причиною безупинного підтримання процесу горіння. Передача імпульсу горіння відбувається теплопровідністю; такий механізм називають *дефлаграцією*.

Але існує й інший механізм поширення горіння – за рахунок швидкого адіабатичного стиснення. Такий механізм горіння називають *детонацією*.

Детонація може виникнути у вибуховому середовищі у разі його попереднього швидкого стиснення досить сильною ударною хвилею. Таку хвилю може створити зовнішній імпульс, наприклад, згоряння вибухової речовини, або за певних гідродинамічних умов накладання хвиль стиснення, які утворюються перед фронтом дефлаграційного полум'я. Характерною особливістю ударного стиснення є сильне нагрівання газу (до $1500\text{-}1700 \text{ К}$). Вибухове середовище, нагріте сильною ударною хвилею до такої температури, спалахує. Самовільне виникнення детонації в газі, що горить, можливе за достатньої швидкості поширення горіння – більше за $500 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, в той час як нормальна швидкість горіння не перевищує $10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

В умовах звичайної пожежі горіння протікає частіше в дефлаграційному режимі. Детонаційне горіння у вигляді вибуху горючих газових сумішей зустрічається надзвичайно рідко.

Класифікація процесів горіння за газодинамічним режимом надходження компонентів горючої суміші в зону реакції

Важливою характеристикою гомогенного горіння є газодинамічний режим (інтенсивність) надходження компонентів горючої суміші в зону реакції. Якщо компоненти горючої суміші надходять до зони реакції повільно, за законами молекулярної або слабкої конвективної дифузії, то процес горіння вважають *ламінарним*.

Якщо потоки горючого газу та окисника або готової горючої суміші надходять інтенсивно, то режим горіння буде *турбулентним*, тобто з інтенсивними завихреннями, перемішуванням продуктів горіння з вихідною сумішшю, відривом зони горіння від основного факела полум'я.

Параметром, що характеризує газодинамічний режим горіння, є чисельне значення критерію Рейнольдса. Якщо $Re < 2300$, то полум'я відносять до ламінарного; якщо $2300 < Re < 10000$ – полум'я вважають перехідним; якщо $Re > 10000$ – турбулентним.

Знання особливостей і різновидів процесів горіння, а також умов переходу гомогенного горіння в гетерогенне, дифузійного – в кінетичне та навпаки, дозволяє запобігати таким небезпечним явищам під час пожежі як вибухи. Процес горіння під час пожежі можна характеризувати за природою хімічних реакцій як гомогенне на початку розвитку пожежі та гетерогенне або змішане – під час догорання; за кінетичними параметрами: кінетичне – під час виникнення горіння та дифузійне у процесі вигорання горючих речовин; за механізмом поширення зони хімічної реакції – як дефлаграційне, а за газодинамічним режимом горіння – як турбулентне.

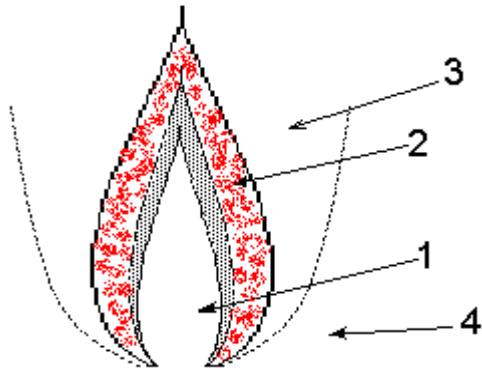
§ 1.3 Полум'я. Процеси, що відбуваються у полум'ї

Горіння газів або пари є гомогенним і дефлаграційний режим гомогенного горіння характеризується наявністю полум'я.

Полум'я – це газовий об'єм, в якому відбуваються всі процеси, що пов'язані з підготовкою горючої суміші до горіння, і сам процес горіння.

Залежно від газодинамічного режиму надходження компонентів горючої суміші до зони горіння полум'я може бути *ламінарним* або *турбулентним*. Розглянемо будову ламінарного полум'я.

У структурі ламінарного полум'я можна виділити декілька зон:



- 1) підготовча зона
- зона горючих пари та газів;
- зона суміші горючої речовини з продуктами горіння;
- 2) зона горіння;
- 3) зона суміші продуктів горіння з повітрям;
- 4) зона холодного повітря.

Висота ламінарного полум'я залежить від швидкості витікання газу та діаметра пальника за формулою:

$$H_{\text{пол}} \approx k \frac{wd^2}{D},$$

де w – швидкість витікання горючого газу;
 d – діаметр пальника;
 D – коефіцієнт дифузії горючого газу.

Залежно від умов утворення суміші горючої речовини й окисника полум'я може бути *дифузійним* або *кінетичним*. Розглянемо докладніше процеси, що відбуваються в кожній зоні полум'я при кінетичному та дифузійному режимах горіння.

У кожній зоні полум'я відбуваються фізичні та хімічні процеси.

У *підготовчій зоні* первинним процесом є *фізичний* процес попереднього нагрівання горючої суміші (кінетичне полум'я) або горючої речовини (дифузійне полум'я). Нагрівання здійснюється за рахунок випромінювання від зони горіння та за рахунок теплопровідності від гарячих продуктів горіння, які частково дифундують із зони горіння в підготовчу зону (прошарок суміші продуктів горіння та горючої речовини). Температура газів при наближенні до зони горіння поступово збільшується, а отже, збільшується їх енергія. Молекули переходять у збуджений стан, внаслідок чого можуть ро-

зірватися хімічні зв'язки. Це призведе до протікання *хімічних* процесів – розкладання молекул на атоми, радикали чи функціональні групи. Якщо горюча речовина має у своєму складі кисень або полум'я є кінетичним, то окисник, наявний в підготовчій зоні, починає реагувати із проміжними продуктами, що утворилися при розкладанні горючої речовини. Відбувається попереднє окиснення, але це не є горіння, тому що температура, а отже, і швидкість хімічної реакції, ще недостатньо великі.

Концентрація горючої речовини в підготовчій зоні змінюється за рахунок розбавлення її продуктами горіння, які дифундують із зони горіння. Якщо полум'я дифузійне, то концентрація падає від 100 % до верхньої концентраційної межі на внутрішній границі зони горіння. Концентрація кисню із навколишнього середовища в підготовчій зоні дорівнює нулю, тому що кисень повітря витрачається на протікання хімічної реакції в зоні горіння.

Зона горіння – досить тонкий шар, в якому протікають основні *хімічні перетворення* (реакції окиснення) з великою швидкістю, тобто відбувається процес горіння.

Якщо полум'я дифузійне, то хімічній реакції передують *фізичний процес* сумішоутворення за рахунок молекулярної дифузії горючої речовини із підготовчої зони, а окисника – із навколишнього середовища.

У зоні горіння виділяється тепло хімічної реакції та утворюються продукти горіння, які, у свою чергу, дифундують як у підготовчу зону, так і в навколишнє середовище (зона суміші продуктів горіння з повітрям). У полум'ї малого розміру продукти горіння можуть поширюватися по всьому об'єму підготовчої зони, а в полум'ї великого розміру продукти горіння утворюють прошарок суміші продуктів горіння та горючої речовини.

Концентрація кисню в зоні горіння швидко зменшується при наближенні до підготовчої зони (зони пари та газів), і концентрація горючої речовини в зоні горіння також падає за рахунок проходження хімічної реакції. Витрата концентрацій компонентів горючої суміші в зоні горіння зумовлює їх дифузію із сусідніх зон полум'я. У самій зоні горіння співвідношення між горючою речовиною та окисником близько до стехіометричного, а на зовнішній межі концентрація горючої речовини дорівнює нижній концентраційній межі.

Зміну концентрацій компонентів горючої суміші та продуктів горіння в зоні горіння дифузійного полум'я можна подати у вигляді схеми, зображеної на рис. 1.1.

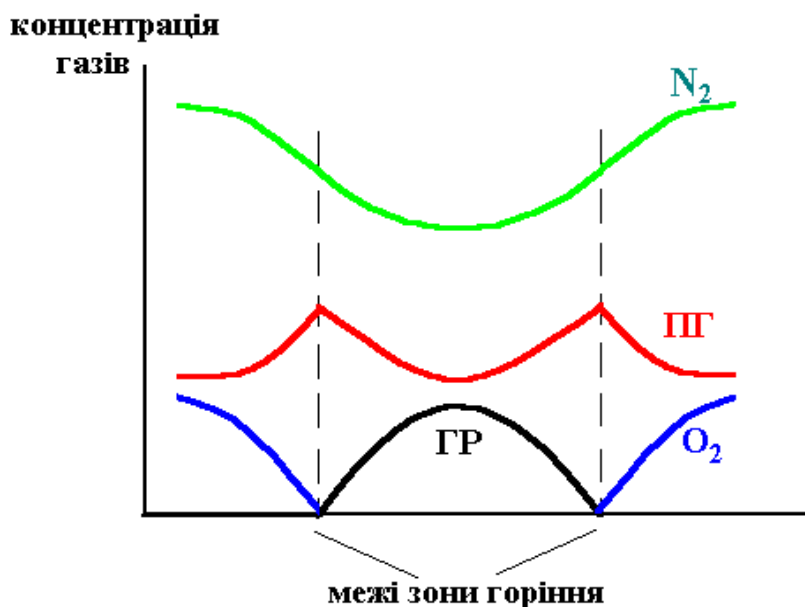


Рисунок 1.1 – Розподіл концентрацій газів у дифузійному полум'ї
ПГ – продукти горіння, ГР – горюча речовина

У зоні суміші продуктів горіння з повітрям відбувається на-самперед *фізичний процес* – взаємна дифузія продуктів горіння в навколишнє середовище та окисника із навколишнього середовища до зони горіння. При цьому відбувається попереднє нагрівання кисню та азоту повітря за рахунок променистої теплопередачі та теплопровідності від гарячих продуктів горіння і поступове охолодження продуктів реакції. Якщо в зоні горіння горюча речовина не встигла повністю згоріти, то в цій зоні відбувається *хімічний процес* – доокиснення горючої речовини.

Температура в різних зонах полум'я та в самій зоні горіння не є однаковою. Приблизний розподіл температури в полум'ї наведено на рис. 1.2.

Температура в підготовчій зоні є значно нижчою, ніж у зоні горіння. Якщо розглядати дифузійне полум'я над поверхнею горючої рідини, то можна сказати, що температура потоку пари біля поверхні рідини близька до температури її кипіння. У процесі просування потоку до зони горіння температура пари збільшується: спочатку за рахунок випромінювання зони горіння, а потім і внаслідок теплопро-

відності від розжарених продуктів згорання. Нагрівання зумовлює термічну дисоціацію молекул пари біля зони горіння.

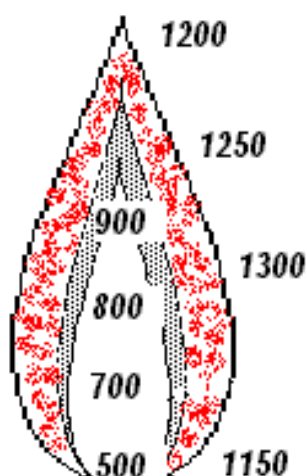


Рисунок 1.2 – Розподіл температури в дифузійному полум'ї

Температура зони горіння є найбільшою, але вона також не є однаковою в різних за висотою точках полум'я. Пояснюється це зміною складу суміші в зоні горіння та витратами тепла на нагрівання компонентів, які поступають в цю зону.

У нижній частині зони горіння відбувається підсмоктування холодного повітря із навколишнього середовища, при цьому температура зменшується, оскільки велика кількість тепла витрачається на нагрівання холодного повітря.

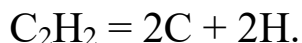
У середній частині зони горіння дифузійного полум'я теплота, яка виділяється внаслідок хімічної реакції, є дещо меншою, ніж у нижній частині полум'я, що зумовлено дифузією в цю зону продуктів горіння. Проте повітря, що поступає в цю зону із навколишнього середовища, є більш нагрітим за рахунок його проходження через розжарені продукти горіння. Це компенсує втрати тепла, і температура в середній частині зони горіння є найбільшою.

У верхній частині зони горіння теплота згорання зменшується за рахунок неповного окиснення горючої речовини внаслідок нестачі кисню через збільшення товщини шару продуктів горіння, спостерігається утворення продуктів неповного згорання (сажі). При цьому нагріте повітря, яке поступає в зону реакції, вже не компенсує всіх втрат тепла. Температура горіння зменшується.

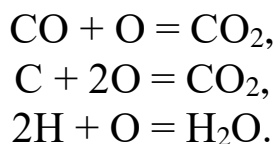
Температура в зоні продуктів горіння поступово зменшується за рахунок розбавлення гарячих продуктів горіння холодним повітрям, яке дифундує із навколишнього середовища.

Кількість теплоти, що передається полум'ям за рахунок випромінювання, перебуває у прямій залежності від його випромінювальної спроможності та температури. Випромінювальна спроможність залежить, у свою чергу, від виду полум'я та складу горючої речовини.

При *кінетичному горінні* в підготовчу зону поступає вже готова суміш. В цій же зоні відбувається розкладання компонентів суміші на складові хімічні елементи, радикали та функціональні групи. Наприклад, при горінні етіну (ацетилену) C_2H_2 він спочатку розкладається за схемою:



Через те що в підготовчій зоні є кисень, то відбувається попереднє окиснення вуглецю, і в зону горіння вже потрапляють не атоми карбону, а молекули CO. Якщо горюча суміш має склад близький до стехіометричного, то в зоні горіння відбуваються швидкі реакції згоряння продуктів попереднього окиснення, а також карбону та гідрогену до кінцевих продуктів повного окиснення:



Спектри випромінювання двохатомних (CO) і трьохатомних газів (CO_2 , H_2O) знаходяться за межами людського сприйняття світла, тому їх внеском у колір полум'я можна нехтувати. Отже кінетичне полум'я, яке має стехіометричне співвідношення між горючою речовиною та окисником, є безкольоровим або слабо блакитним.

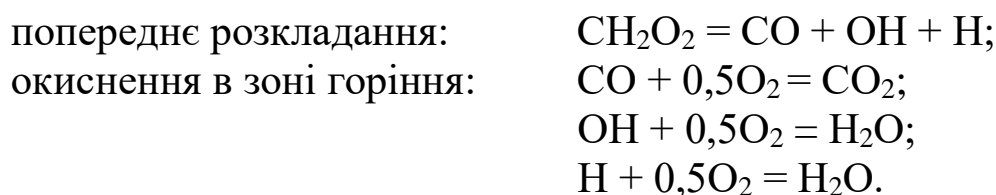
Якщо в суміші, яка поступає для горіння, недостатньо окисника, то в підготовчій зоні не встигають утворюватися продукти попереднього окиснення, а отже, в зону горіння потрапляють частки вуглецю. При цьому горіння набуває *дифузійного характеру*, коли необхідний для повного згоряння окисник надходить із навколишнього середовища. Молекулярний вуглець розжарюється, і це зумовлює світіння зони горіння. Полум'я набуває жовтого або жовтогарячого яскравого кольору. Якщо у складі горючої речовини багато карбону, то він не встигає окислитися в зоні горіння і потрапляє в зону продуктів горіння у вигляді сажі.

Таким чином, температура зони горіння дифузійного полум'я завжди є меншою, ніж кінетичного полум'я. Це пояснюється тим, що тепловтрати із зони горіння за рахунок випромінювання у кінетичного полум'я значно менші, ніж у дифузійного, в якого інтенси-

вне світіння зумовлюється великою кількістю часток вуглецю. Проте температура підготовчої зони дифузійного полум'я завжди більша, ніж у кінетичного, що зумовлено більш інтенсивною передачею тепла випромінюванням із зони горіння.

Колір дифузійного полум'я залежить виключно від хімічного складу горючої речовини. Якщо в складі горючої речовини є достатньо кисню, то вуглець, який утворюється при термічному розкладанні, в підготовчій зоні встигає попередньо окислитися до СО, а потім оксид карбону (II) в зоні горіння згоряє й утворює оксид карбону (IV) – вуглекислий газ СО₂. Отже, така речовина горить безкольоровим або блакитним полум'ям.

Наприклад, горіння метанової (мурашиної) кислоти СН₂О₂ можна представити як процес послідовних реакцій:



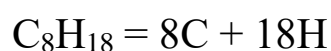
З наведених реакцій видно, що дифузійне полум'я метанової кислоти повинно бути безкольоровим.

При термічному розкладанні ацетону, окрім оксиду карбону (II) та гідрогену, буде виділятися і вуглець:



Вуглець, потрапляючи у зону горіння, розжарюється, світиться, отже, полум'я набуває яскравості. Але вуглець, що утворився, за умови достатнього доступу повітря, встигає окислитися до оксиду карбону (IV), а отже сажа при цьому не виділяється. Полум'я буде яскравим, але не кіптявим.

При горінні октану С₈Н₁₈, за рахунок його розкладання в підготовчій зоні за схемою:



утворюється настільки багато вуглецю, що кисню, який шляхом дифузії надходить у зону горіння, не вистачає для окиснення всього

вуглецю до оксиду карбону (IV). Тому вуглець, який не прореагував у полум'ї, виділяється у вигляді сажі. Полум'я при горінні октану буде яскравим та кіптявим.

Про характер світіння дифузійного полум'я можна приблизно судити за відсотковим вмістом кисню та карбону в горючій речовині. Дані про характер світіння полум'я залежно від відсоткового вмісту компонентів зведені до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Залежність кольору дифузійного полум'я від складу горючої речовини

| Характер світіння полум'я | Вміст елементів у горючій речовині, % | |
|---------------------------|---------------------------------------|--------------|
| | кисень | карбон |
| Безбарвне | більше 50 | до 50 |
| Яскраве, без кіптяви | від 25 до 50 | від 50 до 75 |
| Яскраве, із кіптявою | менше 25 | більше 75 |

Якщо горюча речовина містить у своєму складі атоми металів, то колір полум'я набуває характерного забарвлення (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Забарвлення полум'я сполуками деяких елементів

| Хімічний елемент | Колір полум'я |
|-------------------------|---------------------|
| Al, Mg | білий |
| K | фіолетовий |
| Rb, Cs | рожево-фіолетовий |
| In | синьо-фіолетовий |
| Pb, As, Sb, Se | блідо фіолетовий |
| Cu (CuCl ₂) | зелений (блакитний) |
| B | зелений |
| Tl, Te | смарагдово-зелений |
| Ba, Mo | жовтувато-зелений |
| Na | жовтий |
| Ca | темно-червоний |
| Sr, Li | малиновий |

За яскравістю та кольором світіння розжарених твердих тіл, що потрапили в полум'я, або за кольором зони гетерогенного горіння можна визначити температуру зони реакції відповідно до таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Колір розжарених твердих тіл залежно від температури

| Колір розжареного твердого тіла | Температура, °С |
|---------------------------------|-----------------|
| Світло-червоний | 550 |
| Темно-червоний | 700 |
| Світло-вишневий | 800 |
| Вишнево-червоний | 900 |
| Яскраво-вишневий | 1000 |
| Жовтогарячий | 1100 |
| Яскраво-жовтий | 1200 |
| Білий | 1300 |
| Яскраво-білий | 1400 |
| Сліпучий білий | > 1500 |

§1.4 Сутність та класифікація процесів вибуху

Історія становлення і розвитку промислового виробництва неминуче зіштовхується з аваріями, а іноді й катастрофами з масовою загибеллю людей, які викликані раптовим викидом наявного на підприємстві енергетичного запасу у вигляді стиснутих до високих тисків рідин і газів, хімічної енергії вибухових речовин чи горючих газів. Часто аварійна ситуація супроводжується вибухом, в якому бере участь не тільки готова продукція підприємства, але й сировина, проміжні продукти, відходи виробництва. При цьому в навколишньому середовищі можуть виникати такі вражаючі фактори як сильні ударні хвилі, потужні променисті теплові потоки, газодинамічні напори, загазованість і зараження місцевості, що призводять іноді до важких і трагічних наслідків.

Напевно, першою великою аварією з вибухом пароповітряної хмари, щодо якої групою дослідників було складено звіт, була аварія на підприємстві фірми BAFS у м. Людвігсхафені (Німеччина) у 1948 році. Унаслідок гідравлічного розриву цистерни, що містила 30 тон скрапленого диметилового ефіру, весь її вміст був викинутий в атмосферу. Утворилася пароповітряна хмара, об'єм якої можна було оцінити в 100–200 тис. м³. Вибух пароповітряної хмари, що слідував за цим, забрав життя 207 чоловік, 3808 чоловік отримали поранення. Площа зони повних руйнувань будівель та споруд складала близько 40 тис. м², а з урахуванням площі сильних руйнувань – 300 тис. м². Максимальний рівень надлишкового тиску в ударній хвилі не перевищував 50 кПа, а тротиловий еквівалент оцінювався в 30

20–60 тон. Рівень знань, що був на той час, не дозволив авторам звіту аварії зробити детальний аналіз процесу вибуху пароповітряної хмари. Вважалось, що в необмеженому об'ємі початкове горіння сумішей вуглеводнів із повітрям зі швидкостями порядку декілька метрів за секунду не може призвести до вибухових ефектів, до виникнення аномально високих швидкостей (сотні метрів за секунду) і переходу процесів горіння в детонаційний режим, при якому тиск в ударних хвилях досягає значень порядку 1,0 МПа. Проте серія руйнівних вибухів газо-пароповітряних сумішей (ГППС) із численними людськими жертвами, що сталися за цим, не залишила сумнівів у тому, що за певних відповідних умов (великі розміри хмар, затримка запалювання, турбулізація за рахунок вихрових потоків чи різноманітних перешкод, низькі температури ГППС і т.п.) повільне горіння хмари, що почалося від звичайного джерела запалювання, може самостійно прискорюватися аж до швидкостей звуку з можливим переходом у детонацію.

У табл. 1.4 наведені дані щодо деяких аварій і катастроф, які дають змогу оцінити рівень уражаючих факторів і масштабів трагедій.

Таблиця 1.4 – Дані по деяких аваріях та катастрофах

| Дата | Місце | Речовина | Кількість, т | Розмір хмари, тис. м ³ | Затримка спалахування, хв. | Рівень тиску, кПа (L=100м) | Троїловий еквівалент, т | Режим горіння |
|-------------------|----------------------------|------------------|--------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| 28.07 1948 р. | Людвігсхафен, Німеччина | диметиловий ефір | 30,4 | до 250 | 1–15 | 50 | 20–60 | дефлаграція |
| 09.12. 1970 р. | Порт-Хадсон, США | пропан | 60 | 30-70 | 20 | | 45–64 | детонац. (комісія), дефл. (науковці) |
| 01.06. 1974 р. | Фліксборо, Англія | циклогексан | 140 | 4000 | 40 | 100 | 45 | дефлаграція |
| 19.06. 1974 р. | Декейто, США | ізобутан | 69 | | 8–10 | >100 | 2–400 | не встановлено |
| 03.06. 1989 р. | Башкирія, СРСР | легкі вуглеводні | | 46000 | | | 200-300 | дефлаграція |

Звертає на себе увагу розбіжність в оцінках потужності вибухів хмар, а також протиріччя і невизначеність у висновках різних

авторів відносно режимів горіння. Це пов'язано з тим, що при деяких газових вибухах рівень надлишкового тиску в ударних хвилях можна оцінити виключно за масштабами і характером руйнувань, викликаних цими вибухами, з подальшим порівнянням із вибухами конденсованих вибухових речовин (ВР).

Поняття „вибух” досить широко почало застосовуватися у світі з часів відкриття чорного пороху, і ця перша вибухова речовина, яку було винайдено людиною, стала широко застосовуватися нею для підривних робіт та в артилерії. У сучасному народному господарстві будь-якої країни вибухові процеси відіграють важливу роль, вони широко використовуються при видобуванні корисних копалин і гірських порід, під час проведення будівельних робіт, обробці металів; найпоширеніше застосування вибухові речовини знайшли у військовій справі.

У численній науковій та довідниковій літературі [6]–[9], [22]–[25] вибухові явища визначаються по-різному. Так, наприклад, у збірці термінів АН СРСР [23] під вибухом розуміють *„надзвичайно швидке хімічне (вибухове) перетворення, що супроводжується виділенням енергії й утворенням стиснутих газів, які здатні виконувати механічну роботу”*. Згідно [8] *„...вибух, в широкому розумінні цього слова, являє собою процес досить швидкого фізичного чи хімічного перетворення системи, що супроводжується переходом її потенційної енергії в механічну роботу. Робота, що виконується при вибуху, викликана швидким розширенням газів чи парів, незалежно від того, існували вони до чи утворились під час вибуху”*.

У роботі [9] під вибухом розуміють *„...виділення енергії за такий проміжок часу і в такому об'ємі, яких достатньо для виникнення хвилі тиску кінцевої амплітуди, що поширюється від джерела вибуху. Енергія джерела вибуху може бути ядерною, хімічною чи електричною, чи енергією тиску. Однак виділення цієї енергії не є вибухом, якщо воно достатньо локалізоване в часі і просторі і не призводить до утворення хвилі тиску, що сприймається на слух. Хоча вибухам притаманні руйнування, зовсім не обов'язково, щоб вони мали місце. Однак, для вибуху необхідно, щоб він супроводжувався звуковим ефектом”*.

У роботі [24] вибухом називають *„... швидке виділення енергії в обмеженому об'ємі, що пов'язане з раптовою зміною стану речо-*

вини і супроводжується звичайно розкидуванням і руйнуванням навколишнього середовища (в тому числі призводить до виникнення стрибка тиску чи ударної хвилі, яка віддаляється від місця утворення зі швидкістю, що визначається як різницею тисків, так і властивостями середовища, де проходить її поширення)”.

У роботі [25] дається наступне визначення: „... під вибухом розуміють явище, що пов'язане з раптовою зміною стану речовини, що супроводжується різким звуковим ефектом і швидким виділенням енергії, що призводить до розігрівання, руху і стиснення продуктів вибуху і навколишнього середовища. Виникнення підвищеного тиску в області вибуху викликає утворення в навколишньому середовищі ударної хвилі з сильною руйнівною дією”.

Отже, у найбільш широкому розумінні слова, **вибух** – це фізичне чи хімічне перетворення речовини, що супроводжується досить швидким переходом її енергії в енергію стиснення і руху вихідної речовини чи продуктів її перетворення і навколишнього середовища.

Таким чином явище вибуху включає дві основні стадії (рис. 1.3):

- перетворення вихідної потенційної енергії того чи іншого виду в енергію нагрітих стиснутих газів;
- розширення стиснутих газів, енергія яких переходить у механічну роботу (енергію руху, стиснення, розігрівання середовища).

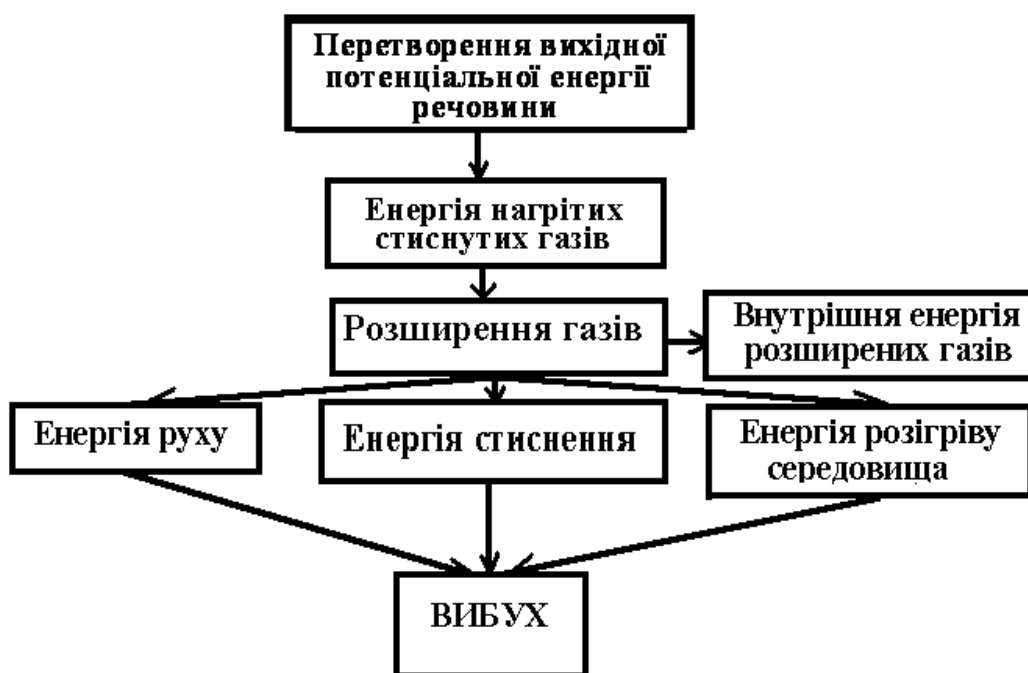


Рисунок 1.3 – Перетворення енергії під час вибуху

Частина енергії залишається у вигляді внутрішньої (теплової) енергії газів, що розширилися.

У результаті вибуху речовина, що заповнює об'єм, в якому відбувається вивільнення енергії, перетворюється у сильно нагрітий газ (плазму) з дуже високим *тиском* (до декількох сотень тисяч атмосфер). Вибух у твердому середовищі супроводжується руйнуванням і дробленням (бризантна дія), у водному середовищі – утворенням гідравлічної хвилі, а у повітряному – повітряної ударної хвилі, які впливають на об'єкти (фугасна дія).

Вибухова хвиля – це рух середовища, породжений вибухом, при якому відбувається різке підвищення тиску, густини й температури середовища.

Фронт (передня границя) вибухової хвилі поширюється по середовищу з великою швидкістю, внаслідок чого область, що охоплена рухом, швидко розширюється. У міру збільшення відстані від місця вибуху механічний вплив вибухової хвилі слабшає.

Під час вибуху можуть створюватися небезпечні фактори:

- повітряна ударна хвиля (може виникати під час вибуху газоповітряних сумішей, резервуарів із перегрітою рідиною, резервуарів під тиском);
- теплове випромінювання;
- осколки, що розлітаються;
- дія токсичних речовин, які застосовувалися у технологічному процесі або утворилися в ході аварійної ситуації.

Для більш зручного вивчення вибухів їх доцільно класифікувати.

Залежно від виду енергоносіїв і умов енерговиділення вибухи можуть бути *хімічними* (детонація конденсованих вибухових речовин (ВР), швидке згоряння вибухонебезпечної хмари газу, пари або пилу), *фізичними* (швидке протікання ядерних реакцій, раптове руйнування посудин зі стисненими газами або з перегрітими рідинами, контакт перегрітих твердих речовин (розплаву) з холодними рідинами) і *комбінованими* або *фізико-хімічними* (вибухи типу BLEVE – Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion – вибух пари, що розширюється, рідини, яка скипає).

Така приблизна класифікація може бути зображена у вигляді наступної схеми (рис. 1.4).

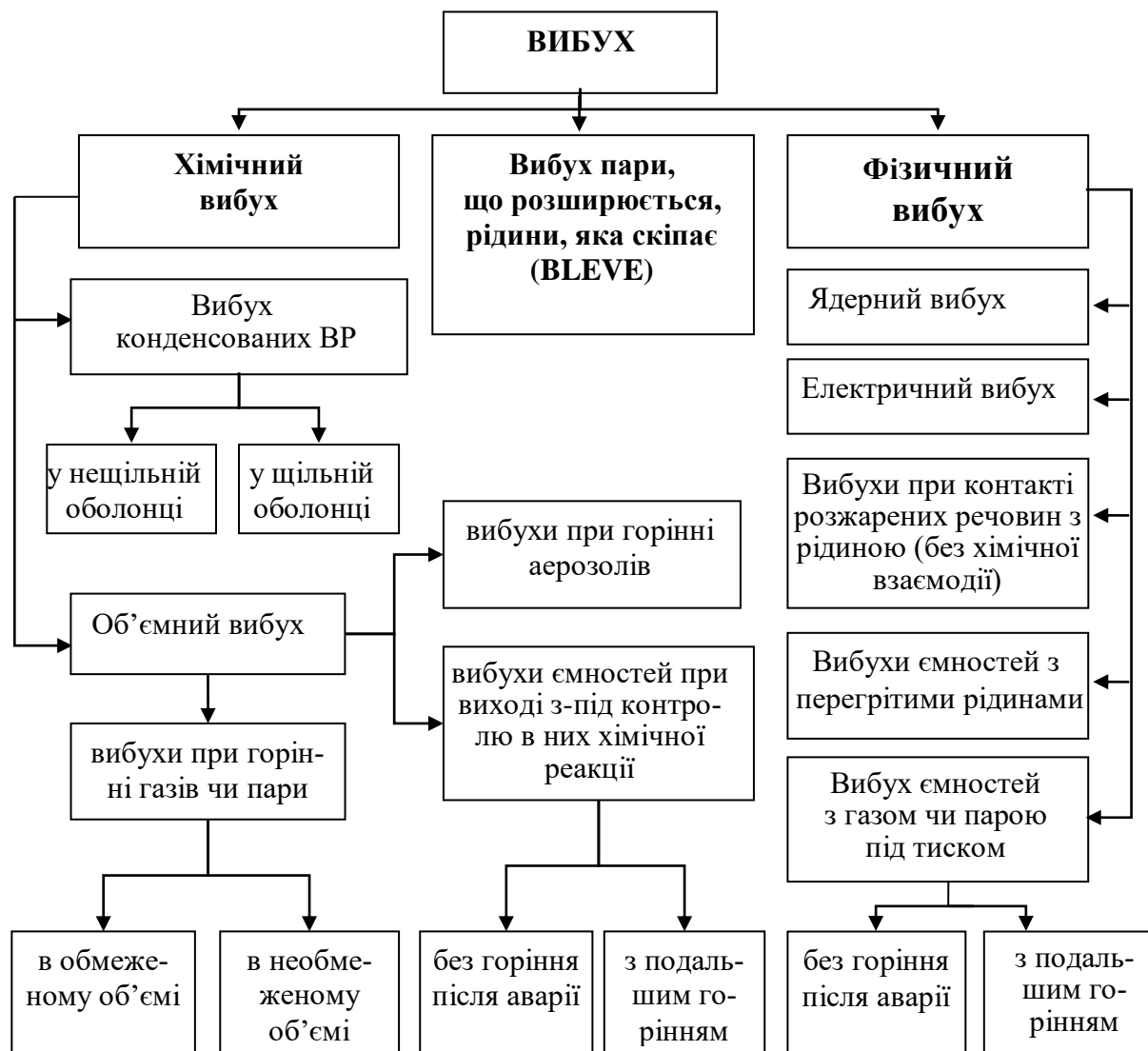


Рисунок 1.4 – Класифікація вибухів

Джерелом *хімічного вибуху* є швидкі реакції горіння, що самостійно прискорюються, або реакції термічного розкладання нестабільних сполук, здатних під дією початкового імпульсу до вибухового перетворення без участі кисню повітря (наприклад, ацетилен, етен, перекис водню, аміачна селітра, гіпохлорит кальцію та деякі інші речовини, схильні до розкладання за відсутності кисню), які супроводжуються виділенням значної кількості тепла та газоподібних продуктів реакції.

Енергоносіями хімічних вибухів можуть бути конденсовані вибухові речовини, тверді, рідкі, газоподібні горючі речовини, а також аерозолі горючих речовин (рідких і твердих) в окисному середовищі, у тому числі і в повітрі.

Вибухи газопароповітряних і пилоповітряних сумішей (або дрібнодисперсних рідин) утворюють клас *об'ємних вибухів*. Необхідною умовою виникнення таких вибухів є наявність вибухонебезпечної суміші, що утворилася ще до її займання. Вибухи газопароповітряних сумішей можуть виникати як у приміщеннях, так і в необмеженому просторі (атмосфері), а вибухи аерозолі пилу виникають в обмеженому просторі (у приміщеннях, всередині обладнання, штольнях шахт). Вибухи пилоповітряних систем (аерозолів) являють собою одну з основних небезпек хімічного виробництва. Небезпека вибухів пилу існує на зернових елеваторах, комбикормових заводах, в процесі виробництва борошна, цукру, пластмас, лікарських препаратів, сірки, а також на установках подрібнення палива (вугілля), в текстильному виробництві.

Вибухи газопароповітряних сумішей у необмеженому просторі можуть виникати внаслідок руйнування газопроводів, розливу зрідженого горючого газу, його випаровування з переходом у подальше горіння. Відома також велика кількість аварій з вибухами резервуарів, в яких зберігалися великі об'єми нестабільних сполук [6]. Вибухи газопароповітряних сумішей у приміщеннях (будівлях) виникають унаслідок виходу газу чи пари легкозаймистих та нагрітих горючих рідин із елементів обладнання. Вибухи газопароповітряних сумішей можуть також виникати в ємностях для зберігання і транспортування вибухо- та пожежонебезпечних речовин (резервуарах, газгольдерах, цистернах, вантажних відсіках танкерів). Особливу увагу приділяють вибухам гібридних сумішей (суміш горючих газів і пилу з повітрям), які часто виникають на шахтах і супроводжуються трагічними наслідками.

Вибух фізичний пов'язаний із раптовою зміною фізичного стану речовини (фазовим переходом), що супроводжується швидким виділенням енергії й утворенням стиснених газів, здатних виконувати механічну роботу. Такі вибухи не супроводжуються хімічними перетвореннями з виділенням тепла та утворенням продуктів реакції.

Фізичні вибухи відбуваються за рахунок вивільнення внутрішньоядерної енергії (ядерний вибух), електромагнітної енергії (іскровий розряд), енергії стиснених газів (при перевищенні тиском газу в посудині межі її міцності).

Джерелом енергії ядерних вибухів є швидкоплинні ланцюгові ядерні реакції синтезу легких ядер (дейтерію і тритію) або ділення важких ядер ізотопів урану і плутонію.

Типовим фізичним вибухом є розрив посудини, заповненої негорючими газами, парою або перегрітою рідиною, які знаходяться під великим тиском. Джерелами енергії стиснених газів (пари) у замкнутих об'ємах апаратури (устаткування) можуть бути як зовнішні (енергія, використувувана для стиснення газів, нагнітання рідин; теплоносії, що забезпечують нагрівання рідини й газів у замкнутому просторі), так і внутрішні процеси (екзотермічні фізико-хімічні процеси і процеси тепломасообміну в замкнутому об'ємі), що призводять до інтенсивного випаровування рідин або газоутворення, зростання температури й тиску без внутрішніх вибухових явищ.

Залежно від тиску P і температури T речовина може перебувати у різних агрегатних станах. Розташування областей твердого, рідкого та газоподібного станів речовини схематично представлено на діаграмі $P(T)$ (рис. 1.5).

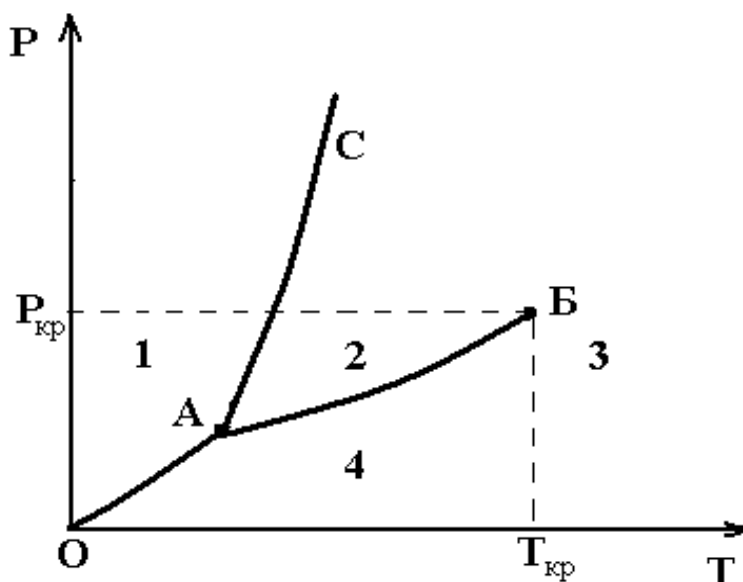


Рисунок 1.5 – Діаграма стану речовини залежно від температури та тиску:

1 – тверда фаза, 2 – рідина, 3 – газова фаза, 4 – пара,

A – потрійна точка, B – критична точка;

OA – лінія сублімації, AB – лінія насиченої пари, AC – лінія плавлення

За низьких температур речовина знаходиться у твердому стані. Ділянка *кривої OA* являє собою умови рівноваги між твердою фазою і газом (лінія сублімації – переходу речовини із твердого у газоподібний стан без зміни хімічної структури). Ділянка *кривої AB* являє умови рівноваги двох фаз – рідини й пари (лінія насиченої пари). *Лінія AC* відповідає рівновазі між твердою та рідкою фазами речовини, тобто процесу плавлення (залежність температури плавлення від тиску). *Потрійна точка A* фіксує одночасну рівновагу трьох фаз. Речовини, які знаходяться за температур в інтервалі 0 К – 120 К (криогенні температури), називають *криогенними речовинами*. За таких низьких температур при атмосферному тиску речовина перебуває у твердому або зрідженому стані. Нижче ліній *OA* і *AB*, тобто за низьких тисків і високої температури, речовина знаходиться у газоподібному стані. Крива рівноваги рідина – пара закінчується у *критичній точці B*, в якій зникає границя між рідиною й паром. За температур більших, ніж $T_{кр}$, речовина перебуває у газоподібному стані незалежно від тиску. Газоподібна фаза, яка перебуває за температур нижче $T_{кр}$, знаходиться в умовах, коли для переведу її в рідкий стан необхідно збільшити тиск, тому такий стан системи називають паром (4).

Критичні параметри деяких речовин наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Значення критичних параметрів і густини у зрідженому стані деяких поширених речовин

| Речовина | T кипіння, °С (за тиску 101,3 кПа) | $T_{кр}$, °С | $P_{кр}$, МПа | $\rho_{зр}$, кг/м ³ |
|---------------------------|-----------------------------------------|---------------|----------------|---------------------------------|
| Водень H_2 | -252,0 | -240,0 | 1,28 | |
| Азот N_2 | -196,0 | -147,0 | 3,40 | |
| Кисень O_2 | -183,0 | -118,0 | 5,05 | |
| Метан CH_4 | -164,0 | -82,0 | 4,65 | |
| Тетрафторметан CF_4 | -128,0 | -45,5 | | 1960 |
| Етен C_2H_4 | -103,7 | 9,5 | 5,02 | 567 |
| Етан C_2H_6 | -88,6 | 32,1 | 4,83 | 546 |
| Оксид карбону (IV) CO_2 | -78,52 | 31,0 | | 1180 |
| Пропен C_3H_6 | -47,7 | 91,4 | 4,55 | 608 |
| Пропан C_3H_8 | -42,17 | 96,8 | 4,21 | 582 |
| Хлор Cl_2 | -34,5 | 144,0 | 7,70 | |
| Аміак NH_3 | -33,35 | 132,4 | 11,30 | 682 |
| Ізобутан $(CH_3)_3CH$ | -11,7 | 133,7 | | 580 |
| Бутан C_4H_{10} | -0,6 | 153,0 | 3,70 | 601 |
| Пентан C_5H_{12} | +36,0 | 197,0 | | 626 |
| Циклогексан C_6H_{12} | +80,7 | 280,0 | 4,01 | |
| Вода H_2O | +100,0 | 374,0 | 21,8 | 1000 |

В. Маршал [24] класифікував речовини за ознакою їх розташування в зонах діаграми стану:

1-а категорія – речовини, в яких критична температура є меншою, ніж температура середовища $T_{кр} < T_{серед}$ (зріджені гази He, H₂, N₂, O₂, CH₄, CF₄, C₂H₄).

2-а категорія – речовини із $T_{кип} < T_{серед} < T_{кр}$ (перегріті рідини – зріджений нафтовий газ, C₃H₈, C₄H₁₀, NH₃, CO₂, CCl₂). Для зрідження таких речовин їх достатньо стиснути. Зберігаються такі речовини під тиском за температури навколишнього середовища.

3-я категорія – речовини, у яких $P_{кр} > P_{атм}$ й $T_{кип} > T_{серед}$, тобто речовини які знаходяться за атмосферного тиску у рідкому або твердому стані.

4-а категорія – речовини, що знаходяться за підвищених тисків і температур, які перевищують їх $T_{кип}$ при $P_{атм}$, наприклад, перегріта водяна пара у котлах.

При руйнуванні ємностей із речовинами 1-ї і 2-ї категорії відбувається їх викид в атмосферу, скипання зі швидким випаровуванням і утворенням хмари газопароповітряних сумішей. Якщо внаслідок певних умов такий швидкий фазовий перехід відбувається в обмеженому просторі, випаровування протікає вибуховим чином. Частку речовини, що “миттєво” випаровується, можна розрахувати за формулою:

$$\chi_T = \frac{H_T - H_{T_{кип}}}{\Delta H_{вип}} = \frac{c_p (T - T_{кип})}{\Delta H_{вип}}, \quad (1.1)$$

де χ_T – частка рідини, що миттєво випаровується за температури T ;

H_T – питома ентальпія рідини за температури T ;

$H_{T_{кип}}$ – питома ентальпія рідини за $T_{кип}$ й тиску $P_{атм}$;

$\Delta H_{вип}$ – питома теплота випаровування в точці кипіння за $P_{атм}$;

c_p – питома теплоємність рідкої фази;

T – температура рідкої фази (відповідає температурі насиченої пари за тиску спрацьовування запобіжного клапана);

$T_{кип}$ – температура кипіння речовини за атмосферного тиску.

Якщо $\chi_T < 0,35$, фізичний вибух не відбувається. За умови $\chi_T \geq 0,35$ імовірність виникнення цього явища є великою.

При розлитті рідин 3-ї категорії відбувається їх випаровування, швидкість якого залежить від леткості, температури зовнішнього середовища і швидкості вітру. Як правило, фізичного вибуху для таких речовин не спостерігається.

Рідини, які відносяться до четвертої категорії, при розлитті поводяться як рідини 2-ї категорії.

Фізичні вибухи виникають також внаслідок вибухового випаровування при контакті розжарених тіл із холодною рідиною або при змішуванні гарячої й холодної рідин, коли температура однієї з них значно перевищує температуру кипіння іншої.

Прикладом *комбінованого* або *фізико-хімічного вибуху* може бути вибух пари, яка розширюється, рідини, що скипає – *BLEVE* (**B**oiling **L**iquid **E**xpanding **V**apour **E**xplosion, “взрив расширяющихся паров вскипающей жидкости”).

Такий випадок можливий за умови, якщо ємність, яка містить легкозаймисту низькокиплячу рідину або горючий зріджений газ під тиском (бутан, пропан, зріджений природний газ), піддається зовнішньому нагріванню. Більша частина продукту в резервуарі перебуває в рідкій формі, а менша частина – в газовій формі, яка знаходиться над рідкою фазою й займає об’єм посудини, що залишився. При потраплянні такого замкнутого резервуара в осередок пожежі може відбуватися нагрівання вмісту резервуара до температури, що істотно перевищує нормальну температуру кипіння речовини (за атмосферного тиску) $T \gg T_{\text{кип}}$, з відповідним підвищенням тиску. За рахунок нагрівання стінок посудини, які не змочені, зменшується межа міцності матеріалу резервуара, у результаті чого газова фаза вивільняється з ємності через запобіжний клапан або пошкодження у стінках резервуара, створюючи хвилю тиску зовні посудини; тиск усередині посудини різко падає.

Рідка фаза, яка була стиснута і значно перегріта у попередній момент часу, внаслідок падіння тиску активно й неконтрольовано об’ємно скипає. Кількість газу, що вивільняється, переповнює посудину, газ не встигає вийти через отвір, який утворився, відбувається повне руйнування посудини внаслідок *фізичного вибуху* з виникненням другої хвилі тиску, більш потужної, ніж перша, що супроводжується розкиданням металевих осколків, розльотом частин конструкцій, розпорошенням рідкої фази, що залишилася в резервуарі.

Пара і аерозоль, що вивільнилися з посудини, розширюються і змішуються з повітрям. Якщо речовина займиста, то її пароповітряна хмара або аерозоль у повітрі можуть негайно запалитися – виникає *хімічний вибух*. Фронт полум'я швидко поширюється від точки запалювання, утворюючи вогняну кулю. Її температура є надзвичайно високою й це викликає значну теплову радіацію.

Отже, за певних умов відбувається розрив резервуара внаслідок фізичного вибуху і наступний за цим хімічний вибух горючої суміші, яка утворюється при виході пари у навколишнє середовище. Схематично етапи BLEVE зображено на рис. 1.6.

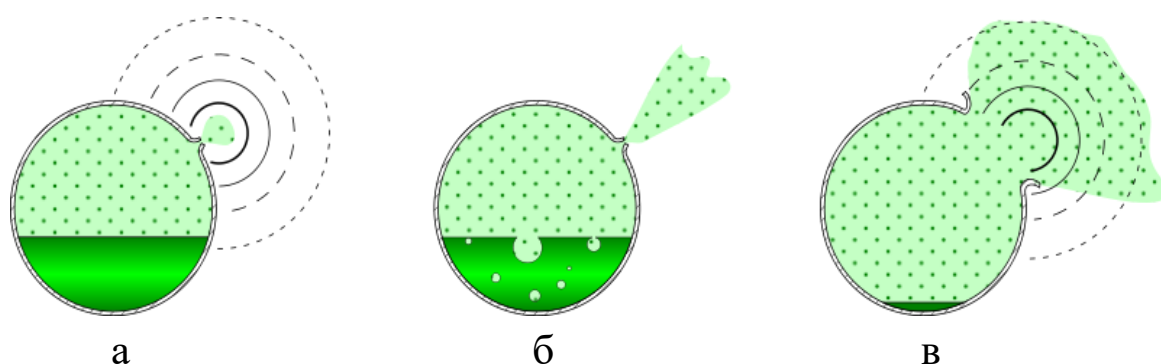


Рисунок 1.6 – Етапи комбінованого вибуху типу BLEVE:

- а – перегрівання рідини до $T \gg T_{\text{кип}}$, збільшення тиску пари та первинний вихід пари з ємності через запобіжний клапан або пошкодження резервуара;
- б – миттєве скипання перегрітої рідини внаслідок зменшення тиску пари всередині резервуара, різке збільшення частки парової фази;
- в – руйнування ємності, вихід пари, що розширюється, у навколишнє середовище з подальшим займанням пароповітряної хмари

Технологічна система є вибухонебезпечною, якщо вона має запас потенційної енергії, яка вивільняється з настільки великою швидкістю, що може генерувати повітряну ударну хвилю, здатну викликати руйнування конструкцій або ураження людей. Кількість потенційної енергії визначається відповідними фізико-хімічними закономірностями вивільнення цієї енергії. Енергію вибуху газопароповітряних сумішей визначають за теплотою згорання горючих речовин, конденсованих вибухових речовин – за теплотою, що виділяється під час детонації або їх розкладання; при фізичних вибухах систем зі стиснутими газами або перегрітими рідинами – за енергією адіабатичного розширення парогазового середовища і перегріву рідини.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Визначити колір дифузійного полум'я пропіонового ангідриду $C_6H_{10}O_3$.

Розв'язання.

1. Розраховуємо молярну масу горючої речовини μ :

$$\mu = 6 \cdot 12 + 10 + 16 \cdot 3 = 130 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

2. Розраховуємо відсоток кисню та карбону у складі горючої речовини:

$$\text{вміст O:} \quad \varphi_O = \frac{3 \cdot 16 \cdot 100}{130} = 36,9 \text{ \%};$$

$$\text{вміст C:} \quad \varphi_C = \frac{6 \cdot 12 \cdot 100}{130} = 55,4 \text{ \%}.$$

3. Згідно таблиці (1.1) визначаємо колір дифузійного полум'я: вміст кисню становить від 25 до 50 %, вміст карбону – від 50 до 75 %, отже полум'я є яскравим, не кіптявим.

Задача 2. Визначити температуру води, за якої можливий фізичний вибух ємності, що містить перегріту пару.

Розв'язання.

Якщо частка рідини χ_T , що миттєво випаровується за температури T , перевищує 0,35, фізичний вибух може статися.

Виходячи із формули (1.1) розраховуємо температуру рідкої фази води, за якої $\chi_T = 0,35$:

$$T = T_{\text{кип}} + \frac{\chi_T \cdot \Delta H_{\text{вип}}}{c_p} = 373 + \frac{0,35 \cdot 2260}{4,19} = 562 \text{ K},$$

де $\Delta H_{\text{вип}} = 2260 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ – питома теплота випаровування води в точці кипіння за атмосферного тиску;

$c_p = 4,19 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ – питома теплоємність рідкої фази води;

$T_{\text{кип}} = 373 \text{ K}$ – температура кипіння води за атмосферного тиску.

Отже температура рідкої фази води, за якої в закритій ємності може статися вибух, дорівнює або перевищує 562 K.

Питання для самостійної перевірки знань

1. У чому полягає сутність процесу горіння?
2. Які основні характерні ознаки процесу горіння?
3. Які умови необхідні для виникнення або гальмування процесу горіння?
4. Які існують режими горіння речовин та матеріалів?
5. У чому полягає відмінність дефлаграційного і детонаційного горіння?
6. У чому полягає відмінність дифузійного і кінетичного горіння?
7. Що таке полум'я, які розрізняють види полум'я?
8. Який існує зв'язок між будовою полум'я, його кольором та температурним режимом?
9. Чим різняться процеси, що відбуваються у зонах кінетичного та дифузійного полум'я?
10. У чому полягає сутність процесу вибуху?
11. Як класифікують вибухові процеси?
12. Як відбуваються різні види хімічного вибуху?
13. Як відбуваються різні види фізичного вибуху?
14. Які умови необхідні для виникнення фізико-хімічного вибуху?
15. Які можна виділити етапи розвитку BLEVE?

ГЛАВА 2. КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Літературні джерела: 1, 3, 4, 8, 12, 14-20, 26-28, 30, 31, 57-61, 64, 65, 70, 76, 89.

Уявлення про виникнення і підтримання процесу горіння у вигляді мнемонічної схеми класичного трикутника “горюча речовина – окисник – джерело запалювання (або будь-який тепловий імпульс достатньої потужності)” дає якісне розуміння процесу. Більш чітко уявлення про процес горіння можна одержати при розгляді цих процесів з точки зору молекулярно-кінетичної теорії. Наука, що вивчає шляхи, кількісні закономірності та механізм протікання хімічних реакцій у часі, називається *хімічною кінетикою*. Кінетика є однією з теоретичних основ протікання всіх хімічних процесів та їх залежності від хімічних властивостей речовин. Слово “кінетичний” позначає відношення до руху, тому застосування його до хімічних реакцій підкреслює їх динамічний характер.

Основним завданням хімічної кінетики є розрахунок тимчасової залежності витрати реагентів або утворення продуктів реакції на підставі кінетичної схеми реакції, її механізму, констант швидкостей і зовнішніх умов. Це дозволяє відповісти на питання:

- скільки часу та яка температура необхідні у реакційній системі, щоб відбулося максимальне перетворення реагентів у продукти реакції;
- як сповільнити або прискорити хімічну реакцію;
- які умови є оптимальними для процесу згоряння;
- які умови є найбільш вибухонебезпечними;
- за якої температури виникне горіння.

Знання температури, часу та напрямку протікання процесу дозволяють розраховувати розвиток та припинення горіння й пожежі. Застосування законів хімічної кінетики дозволяє розуміти не тільки процеси, що відбуваються в зоні горіння, але й усвідомлено впроваджувати нові перспективні технології, що керують процесами на молекулярному рівні, наприклад вибір ефективного засобу пожежогасіння.

Хімічна кінетика складається з двох розділів: *формальної кінетики*, що дає характеристику швидкостей реакцій без урахування їх механізмів, і *неформальної кінетики*, що пояснює механізм хімічної взаємодії з урахуванням фізико-хімічних властивостей реагентів і середовища.

§ 2.1 Загальні положення формальної хімічної кінетики

2.1.1 Кінетична класифікація хімічних реакцій

Хімічна система містить у собі реагуючі речовини, продукти реакції та середовище, в якому протікає перетворення. На хід процесу також впливає наявність речовин, які, на перший погляд, не беруть безпосередньої участі у реакції, – розчинників, інгібіторів або каталізаторів.

З погляду молекулярно-кінетичної теорії будови матерії реакції між двома компонентами можна розглядати як взаємодію молекул реагуючих газів, що знаходяться в русі. Кінетична класифікація хімічних реакцій враховує фазовий стан системи, послідовність протікання, механізм, молекулярність і порядок реакції.

Залежно від фазового стану речовини, реакції можуть протікати в газовій, рідкій і твердій фазах або на межі розділу фаз. Хімічна реакція, що протікає в межах однієї фази, називається *гомогенною*, а реакція, що протікає на межі розділу фаз у багатофазній системі, – *гетерогенною*. Можна сказати, що гетерогенні реакції відрізняються від гомогенних тим, що один із компонентів знаходиться в русі, а інший – начебто “закріплений” у кристалічних ґратках твердої речовини. Складну хімічну реакцію, яка відрізняється тим, що одні стадії відбуваються гомогенно, а інші – гетерогенно, називають *гомогенно-гетерогенною* (наприклад, реакція між молекулами газу на стінках посудини).

Якщо в хімічній реакції відбувається безпосереднє перетворення молекул вихідних речовин у молекули продуктів реакції, таку реакцію називають *простою*. *Проста (елементарна) реакція* протікає в одну стадію, тобто складається з однотипних елементарних актів взаємодії. У більшості випадків реакція протікає у декілька стадій. *Складна (багатостадійна) реакція* складається з декількох (іноді – великого числа) простих реакцій – елементарних стадій, пов’язаних одна з одною через реагенти або продукти. Таким чином, стехіометричне рівняння реакції характеризує лише підсумкове співвідношення між числом і видом молекул вихідних речовин і кінцевих продуктів реакції. Саме ж перетворення проходить складним шляхом у результаті цілого ряду простих реакцій, в яких утворюються і зникають численні проміжні сполуки.

Залежно від послідовності проходження складні реакції бувають:

- *паралельними*, коли та сама речовина одночасно бере участь у двох або декількох перетвореннях: $A \rightarrow B, A \rightarrow C$;
- *послідовними*, коли продукт однієї стадії служить реагентом для іншої: $A \rightarrow B \rightarrow C$;
- *оборотними (рівноважними)*: $A \rightleftharpoons B$.

Хімічні взаємодії відбуваються при зіткненнях молекул, тобто при достатньому зближенні, коли починають виявлятися сили міжмолекулярної взаємодії, або притягання та відштовхування. Без зіткнення неможливе протікання хімічних реакцій. Отже, спочатку мають пройти фізичний процес сумішоутворення і фізичний акт зближення та зіткнення молекул реагуючих речовин. При цьому складова кінетичної енергії зіткнення молекул переходить у потенційну енергію і може бути витрачена на руйнування хімічних зв'язків у молекулі. Отже, будь-які хімічні перетворення супроводжуються розривом молекулярних зв'язків, які утримують атоми у вихідних молекулах, та утворенням нових зв'язків у молекулах, які виникають у ході реакції. Кількість атомів при хімічних реакціях не змінюється, відбувається лише їх перегрупування, яке пов'язане з певними енергетичними витратами.

Залежно від характеру розриву зв'язків і відповідного перерозподілу електронів хімічні реакції поділяють на *окислювально-відновні, гомолітичні, гетеролітичні*. В *окислювально-відновних* реакціях відбувається перенос електронів: відновник віддає, а окисник приймає електрони (віддача електронів – окиснення, приєднання – відновлення хімічної сполуки). Електронна пара хімічного зв'язку, що розривається, може залишитися в однієї з часток, що утворюються. Це гетеролітичний розрив зв'язку або *гетеролітична* реакція. Якщо кожний з атомів, що утворює зв'язок, у процесі розриву цього зв'язку одержує по одному електрону, реакція називається *гомолітичною* (гомолітичний розрив зв'язку). При цьому утворюються активні центри реакції – *вільні радикали*, – частки, що мають неспарений електрон.

Залежно від характеру активних центрів, що беруть участь у реакції, розрізняють *молекулярні*, в яких беруть участь лише молекули, *іонні* – за участю одного або більшої кількості іонів, та *вільнорадикальні* реакції – якщо один із реагентів атом, вільний радикал або іон-радикал. Імовірність утворення іонів у газовій фазі нехтовно мала, тому у газах зазвичай не спостерігаються реакції з іонним ме-

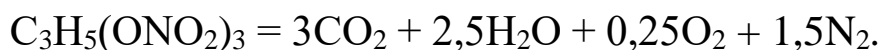
ханізмом, а переважають вільнорадикальні реакції. У конденсованій фазі більшість речовин знаходяться в іонізованому стані через більшу стабільність іонів у порівнянні з нейтральними молекулами, тому хімічні реакції мають іонний механізм.

Виходячи з числа часток, що беруть участь в елементарному акті взаємодії, у відповідно до стехіометричного рівняння хімічної реакції, розрізняють моно-, бі- і тримолекулярні реакції.

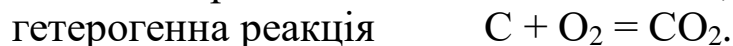
Мономолекулярні реакції відзначаються тим, що в елементарному акті бере участь одна частка одного виду молекул з утворенням однієї або декількох нових молекул. Це реакції розкладання або ізомеризації, наприклад:



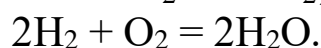
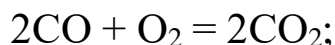
розкладання тринітрогліцерину:



Бімолекулярні реакції відзначаються тим, що в елементарному акті беруть участь дві частки однорідних або різнорідних молекул, утворюючи одну або декілька нових молекул, наприклад:



Тримолекулярна реакція протікає за умови одночасного зіткнення трьох часток однорідних або неоднорідних молекул, утворюючи одну або декілька нових молекул, наприклад:



2.1.2 Швидкість хімічних реакцій

Найбільш важливою кількісною характеристикою хімічного перетворення є *швидкість хімічної реакції*.

Швидкістю хімічної реакції називають число елементарних актів взаємодії речовин, що відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у гомогенних реакціях) або на одиницю площі поверхні розподілу фаз (у гетерогенних реакціях).

У загальному вигляді швидкість протікання реакції можна виразити як швидкість перетворення вихідних компонентів суміші у продукти реакції. Якщо при визначенні швидкості реакції спостерігають за зміною концентрацій речовин, які беруть участь у процесі або утворюються внаслідок цієї реакції, то швидкість реакції дорівнює зміні концентрації реагуючих речовин за одиницю часу (за постійного об'єму системи), і її можна подати у вигляді похідної від концентрації реагентів за часом:

$$\omega_{xp} = \frac{d\varphi_i}{d\tau},$$

де φ_i – концентрація i -го компонента системи (кількість речовини в одиниці об'єму або на одиниці площі реагуючої поверхні).

Якщо речовина витрачається в ході реакції, то її концентрація з часом зменшується, а похідна $\frac{d\varphi_i}{d\tau}$ буде від'ємною, тому перед нею ставлять знак мінус. Якщо вимірюють концентрацію продукту реакції, то з часом його концентрація збільшується, а отже, і похідна буде мати позитивний знак. Чисельне значення такої похідної залежить від природи реагуючих речовин (типів хімічних зв'язків у молекулі, а отже, типу реакції, яка відбувається), умов протікання процесу (температури, тиску в системі), кількості вихідних речовин, наявності каталізатора чи інгібітора, властивостей продуктів реакції, умов тепло- і масообміну середовища реакції з навколишнім середовищем, а для гетерогенних реакцій – ще й від типу і стану поверхні розділу фаз.

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів за постійної температури й об'єму системи виражають *законом діючих мас* Гульдберга–Вааге–Бекетова: швидкість гомогенної хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у ступенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам. У реальних умовах число молекул, що вступають у реакцію, у багато разів менше загального числа їх зіткнень.

Для реакції виду



швидкість реакції описується рівнянням:

$$\omega_{\text{xp}} = k\varphi_{\text{A}}^a \varphi_{\text{B}}^b, \quad (2.2)$$

де $\varphi_{\text{A}}, \varphi_{\text{B}}$ – концентрації вихідних речовин, моль·м⁻³;

a, b – стехіометричні коефіцієнти реакції;

k – константа швидкості хімічної реакції, (моль·м⁻³)¹⁻ⁿ·с⁻¹;

n – порядок реакції, який дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів реакції.

Якщо концентрації речовин, що реагують, дорівнюють одиниці, константа швидкості хімічної реакції співпадає зі значенням швидкості хімічної реакції, тому k не залежить від концентрацій реагентів, а визначається природою речовин, що реагують, і температурою системи, а також залежить від наявності каталізатора чи інгібітора і слабо залежить від тиску для конденсованих систем. Отже, і швидкість хімічної реакції, за деякими виключеннями, підвищується зі збільшенням температури, що відповідає зростанню швидкості руху та енергії реагуючих часток.

Крім температури, на швидкість реакції впливає ще й енергія активації $E_{\text{акт}}$, властива саме цій реакції. Відповідно до теорії активних зіткнень (*теорія Арреніуса*) *енергія активації* – це мінімальний надлишок енергії відносно середньокінетичної, який повинна мати частка, щоб вступити у хімічну реакцію.

Існування енергії активації хімічної реакції підтверджується тим фактом, що для багатьох систем компоненти, здатні вступати у реакції, за стандартних умов можуть існувати в контакті один з одним нескінченно довго без помітної взаємодії. Це пояснюється тим, що не всі молекули мають енергію, достатню для вступу в хімічну взаємодію, тобто не всі зіткнення призводять до виникнення реакції, інакше б усі реакції протікали майже миттєво. Тобто для ініціювання реакції хімічна система повинна спочатку отримати певний зовнішній енергетичний імпульс, який повинен дорівнювати енергії активації. Молекули, що володіють необхідним запасом енергії, називають активними. Вихідні хімічні зв'язки можуть бути зруйновані, обмін валентними електронами може відбутись тільки у тому випадку, коли потенційна енергія зіткнення буде перевищувати енергію активації $E_{\text{акт}}$. Такі зіткнення називають ефективними. Тоб-

то навіть не всі активні молекули ініціюють протікання хімічної реакції, а енергія активації – це бар'єр, який повинна подолати реакція.

Дослідні значення швидкості хімічної реакції у логарифмічних координатах мають лінійну залежність від $1/T$ (рис. 2.1).

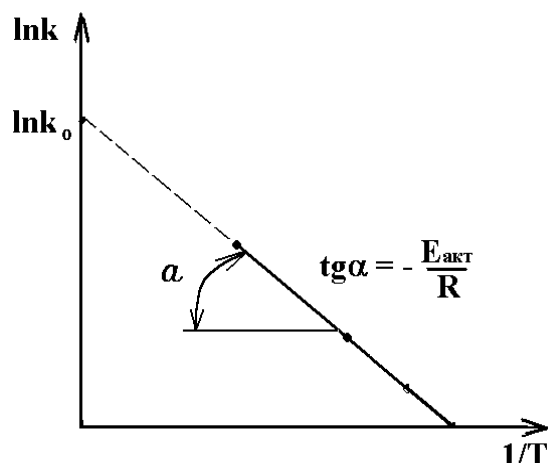


Рисунок 2.1 – Залежність константи швидкості реакції від температури

Цю графічну залежність можна записати у наступному математичному вигляді:

$$\ln k = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT} + \ln k_0 \quad \text{або}$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (2.3)$$

де k_0 – передекспоненційний множник, який показує ймовірність ініціювання елементарного акту реакції.

Величина $\frac{E_{\text{акт}}}{RT} \equiv \text{Arr}$ називається *критерієм Арреніуса* і є мірою реакційної спроможності суміші.

Пряма на графіку (рис. 2.1) характеризується тангенсом кута нахилу $\text{tg} \alpha = -\frac{E_{\text{акт}}}{R}$ та умовною точкою перетину з координатною шкалою $\ln k_0$.

Отже, за однакової температури енергія активації є головним чинником, що визначає можливість протікання і швидкість хімічної реакції: чим менше енергії активації, тим швидше протікає реакція. Крім того, із графіка на рис. 2.1 видно, що чим більша $E_{\text{акт}}$, тим сильніше виражена залежність швидкості реакції від температури.

Сума показників ступенів, у яких концентрації вихідних компонентів входять у кінетичне рівняння для швидкості реакції, називається *порядком реакції*. Для реакції типу (2.1) порядок реакції дорівнює $n = a + b$. Порядок реакції є цілим числом і збігається з її *молекулярністю* тільки для простих реакцій, що протікають в одну стадію у відповідно до стехіометричного рівняння. Через те, що реальні реакції у більшості випадків є складними і протікають через ряд послідовних стадій, не відображених стехіометричним рівнянням реакції, експериментально знайдені залежності швидкості реак-

ції від концентрації виявляють відхилення значення порядку реакції від її молекулярності.

Розрізняють реакції першого, другого, третього та для складних реакцій – дробового порядків (але не більше трьох). Можливі також реакції нульового порядку. Швидкість таких реакцій не залежить від концентрацій реагуючих речовин і зберігається постійною в часі. Це характерно для гетерогенного процесу горіння, коли кількість твердої (чи рідкої) горючої речовини в системі не впливає на швидкість реакції.

Порядок реакції може змінюватися залежно від тиску, температури, наявності і природи каталізаторів без зміни її механізму. Таким чином, між молекулярністю реакції, що залежить від її механізму, і порядком реакції, зумовленим кінетичним рівнянням, якому вона підкоряється, існує розходження; іншими словами, молекулярність реакції не завжди співпадає з її порядком. Наприклад, якщо один із реагентів знаходиться у твердій фазі, його концентрація не входить у кінетичне рівняння реакції, тому що концентрація активних центрів на поверхні залишається постійною і входить у константу швидкості. Так, для бімолекулярної реакції горіння твердого карбонізованого залишку $C + O_2 = CO_2$ спостерігається перший порядок.

Зміна концентрації реагуючих речовин із часом в об'ємі, в якому відсутнє безупинне підведення вихідних компонентів і відведення продуктів реакції, відбувається відповідно до швидкості реакції. Ця зміна описується диференціальним рівнянням, конкретний вид якого залежить від порядку реакції. Інтегруванням диференціального рівняння з урахуванням початкових умов можна отримати інтегральну форму кінетичного рівняння реакції.

За умови, що температура системи не змінюється, говорять про *ізотермічний* режим проходження реакції; якщо відсутні тепловтрати від системи, то такі умови називають *адіабатними*.

Розглянемо *кінетичні рівняння ізотермічних реакцій*.

Мономолекулярні реакції типу $AB \rightarrow A + B$ (розкладання нестабільних сполук, наприклад, $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$) описують кінетичним рівнянням першого порядку:

$$-\frac{d\phi}{dt} = k\phi,$$

або в інтегральній формі за умов $\tau = 0, \varphi = \varphi_0$:

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi_0} = -k\tau \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi_0 e^{-k\tau},$$

де φ_0, φ – відповідно початкова концентрація речовини АВ та концентрація цієї речовини в момент часу τ .

З часом концентрація вихідної речовини експоненційно збуває, асимптотично наближаючись до нуля (при $\tau \rightarrow \infty \varphi \rightarrow 0$).

Бімолекулярна реакція типу $A + B \rightarrow C + D$ (наприклад, взаємодія $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$) за рівних вихідних концентрацій реагентів $\varphi_A = \varphi_B = \varphi$ підкоряється кінетичному рівнянню другого порядку:

$$-\frac{d\varphi}{d\tau} = k\varphi^2,$$

або в інтегральній формі за умов $\tau = 0, \varphi = \varphi_0$:

$$\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{\varphi_0} = k\tau \quad \text{або} \quad \frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0 \varphi} = k\tau.$$

Тримолекулярна реакція типу $A + A + B \rightarrow C + D$ (наприклад, реакція горіння водню $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$) за рівних вихідних концентрацій трьох реагентів підкоряється кінетичному рівнянню третього порядку:

$$-\frac{d\varphi}{d\tau} = k\varphi^3,$$

або в інтегральній формі за умов $\tau = 0, \varphi = \varphi_0$:

$$\frac{\varphi_0^2 - \varphi^2}{2\varphi_0^2 \varphi^2} = k\tau.$$

Зміну концентрацій вихідних речовин у реакціях різних порядків із часом можна представити у вигляді графіків (рис. 2.2).

Швидкість ізотермічних реакцій з часом зменшується через витрату реагентів. Максимальна швидкість перетворення відповідає початковому моменту часу. Чим вищим є порядок реакції, тим меншою є швидкість її протікання. Це зумовлено тим, що чим більше молекул повинно брати участь у зіткненні, тим менша ймовірність виникнення такого акту. Відповідно до кінетичних уявлень бімолекулярні реакції можуть проходити досить часто. Ймовірність одночасного зіткнення трьох молекул значно менша. Одночасне зіткнення чотирьох і більше молекул є малоймовірним.

Якщо початкові концентрації речовин не однакові, то кінетичні рівняння ускладнюються. Якщо один із реагентів присутній у значному надлишку, його концентрація в ході реакції залишається майже постійною, тоді швидкість реакції залежить від концентрації речовини, яка знаходиться в нестачі, а порядок реакції зменшується.

За умови, що гомогенна реакція є багатостадійною і різниця між швидкостями стадій перетворення велика, загальна швидкість процесу визначається швидкістю найбільш повільної стадії, яка лімітує реакцію.

Якщо реакція є гетерогенною, її швидкість визначається не тільки хімічним перетворенням, але і дифузією реагентів та продуктів реакції, станом поверхні і швидкістю відносного руху фаз. Отже, гетерогенний процес також є багатостадійним, і його загальна швидкість визначається швидкістю найбільш повільної стадії з наступних:

- дифузія реагентів до поверхні розділу фаз;
- адсорбція реагентів на поверхні;
- хімічна реакція на поверхні;
- десорбція продуктів реакції з поверхні;
- дифузія продуктів реакції від поверхні.

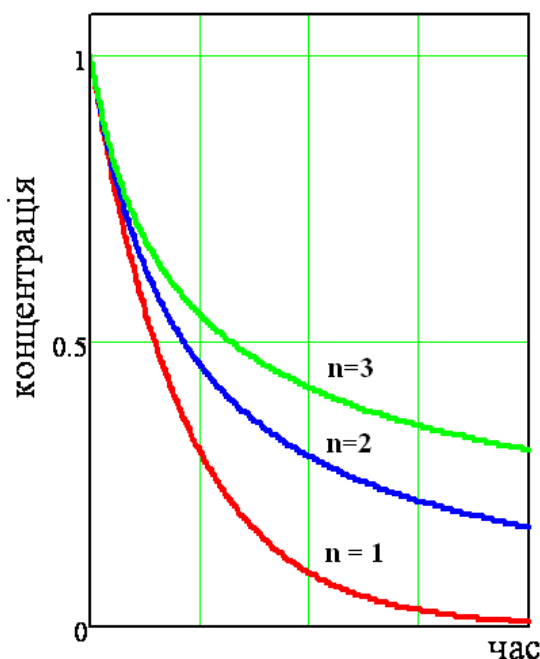


Рисунок 2.2 – Зміна концентрації вихідних речовин у реакціях першого ($n = 1$), другого ($n = 2$) і третього ($n = 3$) порядків

Найчастіше швидкість реакції лімітує *кінетична стадія* за швидкістю самої хімічної реакції або *дифузійна стадія*. Відповідно говорять, що реакція протікає в кінетичній або дифузійній області. Якщо реакція відбувається в дифузійній області (повільна дифузія, швидке хімічне перетворення), її ефективна швидкість не залежить від природи речовини, але збільшується при перемішуванні й дорівнює швидкості дифузії. Якщо реакція відбувається в кінетичній області (швидка дифузія, повільне хімічне перетворення), її ефективна швидкість залежить від природи реагуючих речовин та навколишніх умов.

Розглянемо *адіабатичну хімічну реакцію*, в якій не відбувається передача тепла у навколишнє середовище. У такому випадку її тепловий ефект зумовлює зміну температури системи. Враховуючи рівняння (2.2) і (2.3), запишемо залежність швидкості хімічної реакції від температури (*рівняння Арреніуса*):

$$\omega_{\text{xp}} = \Phi_A^a \Phi_B^b k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right). \quad (2.4)$$

Навіть за незначного виділення тепла в результаті залежності швидкості реакції ω_{xp} від температури T швидкість перетворення $\frac{d\omega_{\text{xp}}}{dt}$ почне зростати, причому дуже різко (похідна від експонентної функції теж є експонентною). І тільки тоді, коли реагент істотно витратиться, швидкість реакції почне падати.

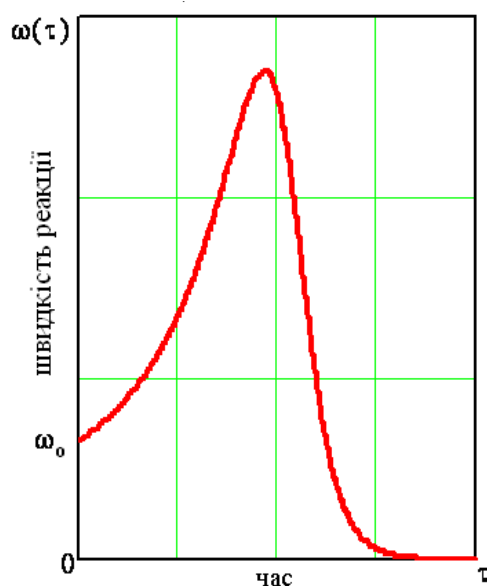


Рисунок 2.3 – Зміна швидкості адіабатичної реакції з часом

Графік експонентної залежності швидкості адіабатичної реакції (2.4) від часу схематично зображено на рис. 2.3.

Щоб урахувати зміну концентрації речовини в ході реакції, введемо величину “глибина хімічного перетворення” X_A – відношення кількості речовини, що прореагувала, до початкової кількості. Ця величина змінюється від 0 на початку реакції до 1 – наприкінці, коли все витрачено.

Тоді швидкість хімічної реакції є функцією від X_A і T :

$$\omega_{xp} = f(X_A, T). \quad (2.5)$$

Умова переходу від зростання до спаду швидкості перетворення відповідає точці максимуму, в якій $\frac{d\omega_{xp}}{d\tau} = 0$. Тоді

$$\frac{d\omega_{xp}}{d\tau} = \frac{\partial\omega_{xp}}{\partial X_A} \frac{dX_A}{d\tau} + \frac{\partial\omega_{xp}}{\partial T} \frac{dT}{d\tau}. \quad (2.6)$$

Враховуючи, що збільшення температури в системі відбувається внаслідок екзотермічного ефекту реакції, можна записати *тепловий баланс*:

$$c \cdot dT = q \cdot dX_A, \quad (2.7)$$

де c – теплоємність;

q – тепловий ефект реакції, віднесений до $X_A = 1$.

Диференціюємо вираз (2.7) за часом, тоді:

$$c \frac{dT}{d\tau} = q \frac{dX_A}{d\tau}. \quad (2.8)$$

Підставляючи (2.8) в (2.6), з урахуванням того, що $\omega_{xp} = \frac{dX_A}{d\tau}$,

одержуємо:

$$\frac{d\omega_{xp}}{d\tau} = \frac{\partial\omega_{xp}}{\partial X_A} \omega_{xp} + \frac{\partial\omega_{xp}}{\partial T} \frac{q}{c} \omega_{xp}. \quad (2.9)$$

Отже, границя переходу між зростанням і спадом швидкості реакції відповідає умові:

$$\frac{\partial\omega_{xp}}{\partial X_A} + \frac{\partial\omega_{xp}}{\partial T} \frac{q}{c} = 0. \quad (2.10)$$

Якщо вираз у лівій частині рівняння (2.10) більше нуля, то реакція прискорюється, якщо менше – гальмується.

Через те що похідна $\frac{\partial \omega_{xp}}{\partial X_A}$ завжди менше нуля, то умову прискорення реакції можна записати у вигляді співвідношення:

$$\left| \frac{\partial \omega_{xp}}{\partial X_A} \right| < \left| \frac{\partial \omega_{xp}}{\partial T} \frac{q}{c} \right|. \quad (2.11)$$

Фізично це означає, що зростання швидкості адіабатичної хімічної реакції за рахунок підвищення температури повинно перевищувати зменшення швидкості за рахунок витрачання компонентів (вигорання). Отже, лише адіабатичний характер реакції не зумовлює вибуховий перебіг перетворення. Різкий вплив підвищення температури на прискорення хімічної реакції виявляється у певному температурному інтервалі. Так, за малих температур швидкість хімічної реакції дуже мала і з часом поводить себе як стаціонарна реакція. Але за температури більшої, ніж певне критичне значення, швидкість хімічної реакції змінюється стрибкоподібно. Це призводить до швидкого підвищення температури, водночас відбувається перехід від повільної реакції до миттєвої, вибухоподібної шляхом самоприскорення. Такий процес ми спостерігаємо як *виникнення горіння*.

Проте необхідно відмітити, що, згідно рівнянням Арреніуса (2.4), швидкість хімічних реакції з часом може зростати не тільки внаслідок збільшення температури в системі, але і внаслідок зміни (зменшення) її енергії активації. Як відомо, прискорення хімічної реакції внаслідок зменшення енергії активації відбувається за умови введення в систему каталізаторів. Існує цілий клас хімічних реакцій, в яких каталізуючі агенти утворюються в ході самого перетворення. Такі реакції називають *автокаталітичними*.

Автокаталітичні реакції – реакції, швидкість яких зростає при накопиченні в системі каталізуючих продуктів самої реакції.

Характерною особливістю таких реакцій є те, що вони протікають за умови збільшення концентрації каталізатора, який утворюється в ході перетворення.

Швидкість автокаталітичної реакції описується рівнянням:

$$\omega_{\text{акат}} = \varphi_x (\varphi_A - \varphi_x) k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (2.12)$$

де φ_x – концентрація каталізуючого продукту реакції;

φ_A – початкова концентрація вихідної речовини.

Швидкість автокаталітичної реакції зростає у разі незмінної температури у міру збільшення φ_x .

До початку перетворення $\varphi_x = 0$, отже, згідно (2.12) швидкість автокаталітичної реакції дорівнює нулю. Тому для ініціювання автокаталітичної реакції необхідно за допомогою будь-якого стороннього джерела забезпечити утворення деякої початкової концентрації каталізуючого продукту. Іншими словами, необхідною умовою початку автокаталітичної реакції є наявність у системі деякої кількості каталізуючого продукту (внесений зовні початковий запал). Проте автокаталітична реакція може також розпочатися, якщо в системі, нарівні з процесом самого автокаталізу, паралельно протікає звичайна повільна некаталітична реакція першого порядку, яка підпадає під закон нормальної кінетики. Остання реакція є джерелом утворення початкової концентрації активного каталізуючого продукту, що забезпечує початкову швидкість для основної реакції. Тоді швидкість автокаталітичної реакції потрібно розглядати у вигляді суми швидкостей двох реакцій:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_x}{dt} &= \omega_{\text{норм}} + \omega_{\text{акат}} = \\ &= k_1 \varphi_A \exp\left(-\frac{E_{\text{акт1}}}{RT}\right) + k_2 \varphi_x (\varphi_A - \varphi_x) \exp\left(-\frac{E_{\text{акт2}}}{RT}\right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

При цьому, за умови $\varphi_x = 0$ тільки швидкість автокаталітичної реакції дорівнює нулю ($\omega_{\text{акат}} = 0$), а швидкість звичайної реакції, хоч і має нехтовно мале значення, проте відрізняється від нуля ($\omega_{\text{норм}} \neq 0$). У зв'язку з повільністю протікання звичайної реакції, її роль у процесі розвитку сумарного процесу важлива тільки на початковій стадії процесу і стає другорядною після того, як автокаталітична реакція починає переважати.

Так само, як і для адіабатичних реакцій, швидкість автокаталітичної реакції в початковий період зростає, і лише на більш глибоких стадіях, внаслідок зменшення концентрації вихідних речовин, зростання швидкості змінюється на падіння. Кінетична крива продукту автокаталітичної реакції (хід зміни швидкості реакції) має S-подібний характер (рис. 2.4).

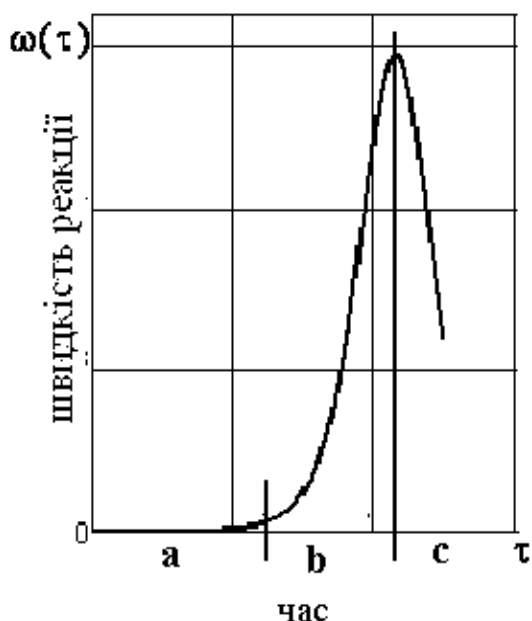


Рисунок 2.4 – Кінетична крива автокаталітичної реакції:

а – період індукції; b – період швидкого розвитку хімічного перетворення; c – період зменшення швидкості хімічної реакції внаслідок витрати реагуючих речовин

На графіку можна виділити декілька періодів перетворення: період малопомітного ходу реакції, різке зростання швидкості хімічної реакції та її відносно повільне зменшення.

Початковий період реакції, протягом якого швидкість реакції є невимірно малою, за яким починається період швидкого хімічного перетворення, називається *періодом або часом індукції*.

Після значного прискорення до максимального значення швидкість хімічної реакції починає зменшуватися за рахунок збільшення ступеню перетворення (значна витрата вихідної речовини).

Особливістю автокаталітичного передвибухового процесу є те, що наростання швидкості реакції відбувається незалежно від того, чи має місце при цьому підвищення температури системи, чи ні, тобто швидкість автокаталітичних реакцій може зростати незалежно від підвищення температури. Більше того, збільшення швидкості хімічного перетворення може відбуватися навіть тоді, коли швидкість тепловиділення менша, ніж швидкість тепловіддачі, тобто і за умови зниження температури газу.

2.1.3 Швидкість ланцюгових реакцій*

Поряд із розглянутими реакціями, що мають відносно простий механізм (мономолекулярні, бімолекулярні), існують реакції, в яких взаємодія здійснюється більш складним шляхом. При цьому емпірично визначені залежності для швидкості реакції (кінетичне рівняння) не відповідають стехіометричному рівнянню реакції. Особливості такого роду реакцій пояснюються ланцюговим механізмом.

Ланцюговими процесами називають процеси, в яких перетворення вихідних речовин у продукти реакції здійснюється шляхом регулярного чергування декількох реакцій за участю вільних радикалів, що йдуть зі збереженням вільної валентності. Цей процес повторюється багаторазово, доки не перерветься ланцюг утворення нових центрів реакції.

Вільні радикали – нейтральні частки з непарним числом електронів на зовнішній електронній оболонці, наприклад $C\cdot H_3$, $N\cdot H_2$, $HO\cdot$, $ROO\cdot$. Бірадикал має у своєму складі два неспарених електрони.

Вільні радикали, які мають високий запас хімічної енергії, або активні молекули, що утворюються на елементарних стадіях ланцюгової реакції й беруть участь у ланцюговій реакції, називають *активними центрами*.

Активні центри реакції мають великий запас кінетичної енергії. Великий запас енергії таких продуктів зумовлює їх високу реакційну спроможність, а також визначає й їхню нестійкість: схильність до самовільного об'єднання – *рекомбінації* з утворенням малоактивних продуктів. Тому активні центри утворюються у значних кількостях лише під впливом потужних зовнішніх чинників.

Ідея ланцюгової реакції народилася в 1911 році у зв'язку з виявленою Боденштейном різкою аномалією в реакції взаємодії хлору з воднем під впливом освітлення. Відповідно до сформульованого Ейнштейном закону фотохімічної еквівалентності на кожний поглинений квант променистої енергії може реагувати тільки одна молекула. Тим часом у дійсності на кожний поглинений квант світла $h\nu$ утворюється до 10^6 молекул $HC\ell$. Розв'язання цього протиріччя давало нове уявлення про такий розвиток реакції, за якого світло тільки ініціювало хімічну реакцію, створюючи для неї початкові ак-

* для поглибленого вивчення

тивні центри, від кожного з яких може розвиватися довгий ланцюг хімічних перетворень.

Особливі властивості мають реакції, в яких ланцюги розгалужуються. Ці реакції були виявлені у 1926 р. групою радянських фізиків на прикладі окислювання пари фосфору. Було встановлено, що за малої зміни якого-небудь параметра реакційної системи (концентрації реагентів, температури, розміру посудини, домішок специфічних речовин), і навіть при розведенні інертним газом практично непомітна реакція стрибкоподібно переходить у швидкий, самоприскорюваний процес. М. М. Семенов зі співробітниками вперше дали пояснення цього парадоксального факту і створили кількісну теорію розгалужених ланцюгових реакцій. Значний внесок у розвиток уявлень про розгалужені ланцюгові реакції зробили також роботи англійського хіміка Сірила Нормана Хіншельвуда зі співробітниками з вивчення верхньої межі запалювання. За дослідження механізму хімічних реакцій Семенову й Хіншельвуду у 1956 році було присуджено Нобелівську премію.

Середнє число молекул кінцевого продукту реакції, утворених одним початковим активним центром, називається *довжиною ланцюга* ν . У ряді випадків довжина ланцюга досягає сотень тисяч ланок.

Обернена величина середньої довжини ланцюга – *ймовірність обриву ланцюга* β .

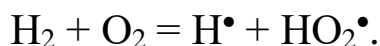
Для того, щоб ланцюгові реакції розпочалися необхідно, щоб в системі з'явилися початкові активні центри.

Зародженням (ініціюванням) ланцюгів називають стадію ланцюгової реакції, в якій утворюються вільні радикали з валентнонасичених молекул. Зародження ланцюга є завжди ендотермічною реакцією, що йде із поглинанням енергії, яка необхідна для розриву міжмолекулярних зв'язків.

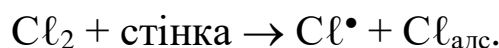
Гомогенне зародження ланцюгів відбувається в об'ємі системи у результаті мономолекулярного розпаду валентнонасичених молекул, які внаслідок наявності слабких зв'язків легко розпадаються на вільні радикали (прикладом може бути перекис, що має нестабільний зв'язок O—O):



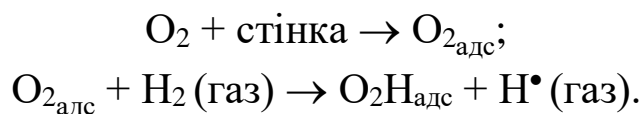
або внаслідок бімолекулярної взаємодії:



Для деяких реакцій існує додатковий фактор, що збільшує швидкість початкового ініціювання, – це зниження енергетичного бар'єру розкладання за рахунок гетерогенної реакції (*гетерогенне зародження*). Так, якщо молекула, яка утворює активний центр, адсорбована на поверхні, то зв'язки між її атомами ослаблені, а отже, їх розрив вимагає меншої витрати енергії, тобто її дисоціація на атоми протікає з меншою енергією активації, ніж та сама реакція в газовій фазі:



У випадку реакції окиснення водню початкове ініціювання може відбуватися за рахунок взаємодії молекули H_2 з адсорбованим на поверхні стінки киснем і утворенням “гідридного” комплексу за схемою:



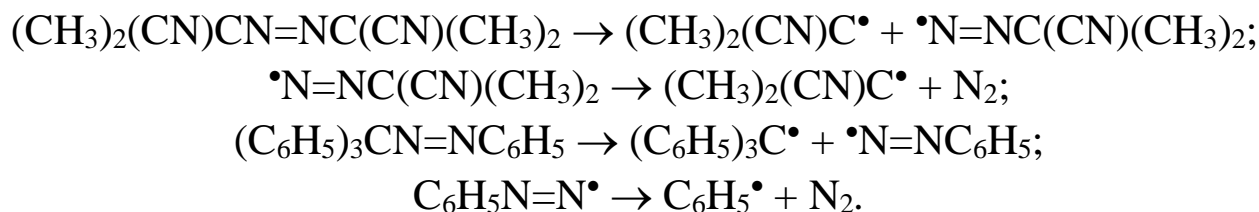
Крім того, початкові вільні радикали можуть бути отримані при введенні в систему спеціальних речовин-ініціаторів, які у таких випадках називають *сенсibilізаторами*. Такі речовини легко утворюють вільні радикали завдяки тому, що процес їх розкладання, тобто початкового ініціювання, має значно нижчу енергію активації.

Ініціатори вільно-радикальних реакцій – сполуки, що досить швидко розпадаються на радикали в умовах експерименту чи технологічного процесу. Ініціаторами є сполуки, що мають у своїй структурі слабкі зв'язки, такі як $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{C}$, $\text{O}-\text{O}$, $\text{N}-\text{O}$. Досить широко поширені як ініціатори такі речовини як пероксиди, що мають у своєму складі зв'язок $\text{O}-\text{O}$, або азосполуки.

Наприклад, діалкілпероксиди розкладаються по зв'язку $\text{O}-\text{O}$ з утворенням двох алкоксильних радикалів:



Азосполуки $R_1N_2R_2$ розкладаються по зв'язку N–C, який є істотно слабшим за інші, з утворенням вільних радикалів і виділенням молекулярного азоту внаслідок каскадного розпаду – за утворенням радикалів ідуть реакції їх розпаду. Наприклад, розкладання азоізобутиронітрилу $(CH_3)_2(CN)CN=NC(CN)(CH_3)_2$ відбувається за схемою:



Швидкість зародження ланцюгів ω_0 – число активних центрів, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу. Звичайно ця величина невелика, оскільки цей процес не ланцюговий і вимагає витрат значної кількості енергії. Для вибухових реакцій процес ініціювання не істотний.

Отже процес початкового зародження активних центрів являє собою допоміжну реакцію, яка зумовлює можливість проходження в подальшому ланцюгових автокаталітичних процесів.

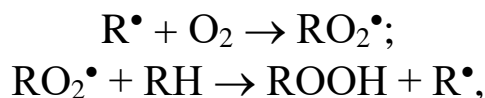
Енергія активації, необхідна для елементарних актів продовження ланцюга, повинна забезпечуватися за рахунок теплового ефекту однієї з екзотермічних реакцій продовження ланцюга.

Кінетичні закономірності подальшого ланцюгового процесу істотно залежать від того, скільки активних центрів утворюється в елементарній реакції (одній ланці ланцюга), що визначається хімічним механізмом. Розрізняють три основні типи ланцюгових реакцій: *продовження, розгалуження та обрив ланцюга*.

Продовженням ланцюга називають елементарні стадії ланцюгової реакції, що йдуть зі збереженням вільної валентності і призводять до витрачання вихідних речовин та утворення продуктів реакції.

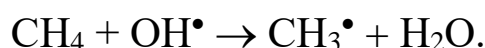
Реакції продовження ланцюга можуть бути чотирьох типів:

1. Взаємодія вільного радикала з молекулою однієї з вихідних речовин, що призводить до утворення нового вільного радикала, наприклад реакція низькотемпературного окиснення вуглеводнів:



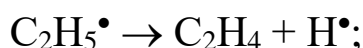
де R^\bullet – радикал вуглеводню.

2. Взаємодія вільного радикала з валентнонасиченою молекулою однієї з вихідних речовин, що призводить до утворення нового вільного радикала і молекули кінцевого продукту, наприклад, реакція високотемпературного окиснення:

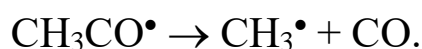


3. Мономолекулярний розпад радикала з утворенням нового радикала і молекули кінцевого продукту реакції, наприклад:

– термічне розкладання:



– проміжна стадія високотемпературного окиснення вуглеводнів:



4. Мономолекулярне перетворення одного радикала в інший:



Процес, у якому замість кожного початкового центру, що вступив у реакцію, виникає тільки один новий центр, породжує прямий або нерозгалужений ланцюг.

Схема протікання нерозгалуженої ланцюгової реакції показана на рис. 2.5. Характерна риса процесів із нерозгалуженим ланцюговим механізмом полягає у тому, що протягом значного проміжку часу (порівнянного з часом повного перетворення) концентрація активних центрів істотно не змінюється – активні центри утворюються в тій самій кількості, що і витрачаються.

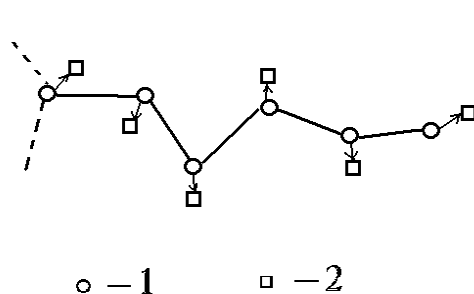


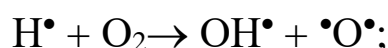
Рисунок 2.5 – Схема нерозгалуженої ланцюгової реакції:
1 – активні центри реакції;
2 – продукти реакції

Ланцюгові реакції, що йдуть із розгалуженням ланцюгів, називаються розгалуженими. При цьому концентрація активних центрів може зростати незалежно від умов початкового ініціювання.

Розгалуженням ланцюгів називають елементарну стадію ланцюгового процесу, в якій перетворення активних проміжних продуктів реакції призводить до збільшення числа вільних радикалів.

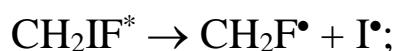
Розгалуження може відбуватися:

1) у результаті реакції взаємодії вільного радикала з валентно-насиченою молекулою з утворенням іншого вільного радикала і бі-радикала:



2) у реакціях збуджених насичених молекул:

а) розпад збудженої молекули на радикали:



б) взаємодія збудженої молекули з іншою валентнонасиченою молекулою, що має слабкий зв'язок:



3) у результаті перетворення стабільних продуктів ланцюгової реакції, якщо вони можуть утворювати вільні радикали легше, ніж вихідні речовини. Наприклад, гідроперекиси, що утворюються при окисненні вуглеводнів, легко розпадаються по зв'язку O–O:



Отже, під час розгалуженої реакції один із нових активних центрів буде продовжувати ланцюг, інші – починати нові.

Утворення вільних радикалів у результаті перетворень стабільних продуктів ланцюгової реакції називається *виродженням розгалуженням* ланцюга. При цьому нові ланцюги виникають через проміжок часу, який значно перевищує час існування ланцюга.

Схема ланцюга, що розгалужується, зображена на рисунку 2.6.

Висловлювалися також міркування, які обґрунтовують можливість утворення в полум'ї (тобто в ході реакції окиснення вуглеводнів за високих температур) енергетичних ланцюгів, у яких активними центрами реакції виступають молекули у збудженому стані. Однак, радикали й атоми мають значно більшу тривалість життя у порівнянні зі збудженими молекулами і вступають у реакцію за наявності відносно невеликої енергії активації.

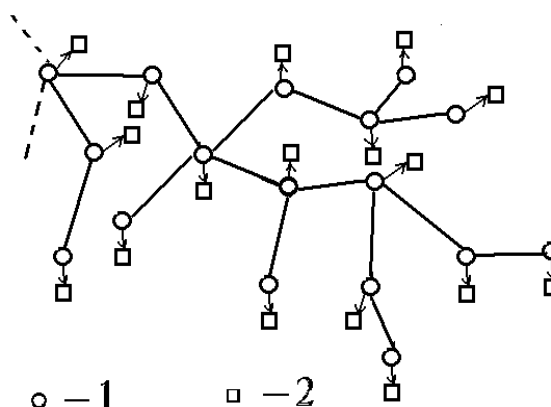


Рисунок 2.6 – Схема розгалуженої ланцюгової реакції:

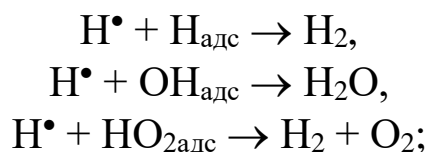
1 – активні центри реакції;
2 – продукти реакції

Активний центр, як і всяка молекула, здійснює у реакційному середовищі хаотичні рухи, зіштовхуючись з іншими молекулами і радикалами. Ланцюг хімічних перетворень буде продовжуватися, доки на якійсь ланці активний центр не вступить у реакцію, у результаті якої він уже не відновиться. При цьому відбудеться обрив ланцюга.

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

Обрив буває двох типів: гомогенний (в об'ємі) і гетерогенний (на твердій поверхні). До зникнення вільних валентностей призводять три основні процеси:

1) гетерогенна взаємодія вільного радикала з матеріалом стінки посудини (йде в газах за умови низьких тисків) або твердою поверхнею домішки за рахунок адсорбції активних часток. Обрив ланцюга на стінці супроводжується утворенням стабільної молекули і відбувається при взаємодії вільних радикалів із подібними частками, вже адсорбованими на стінці. Наприклад:



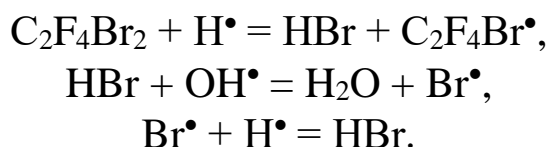
2) гомогенна взаємодія вільного радикала з іншим вільним радикалом – *рекомбінація*. Рекомбінація здійснюється при потрійних

співударах, коли, крім двох активних часток, є третя M, що стає акцептором надлишкової енергії:



У протилежному випадку при зіткненні двох радикалів утворюється збуджена молекула, запас енергії якої більше, ніж необхідно для її дисоціації. Така молекула нестійка і негайно знову розпадається на атоми.

3) взаємодія вільного радикала з валентнонасиченими молекулами. При цьому радикал, що утворився, малоактивний і не може продовжити ланцюг. Такі речовини називаються *інгібіторами ланцюгових реакцій*:



Таким чином, теорія розгалужених ланцюгів виходить із наступних основних положень:

1. Швидкість реакції зародження ланцюгів (тобто швидкість процесу, що призводить до виникнення активних центрів носіїв ланцюгів) дуже мала. Вона, принаймні, набагато нижча за найменші значення швидкості реакції, що доступні кінетичним вимірюванням.

2. Ланцюги мають матеріальний характер, тобто здійснюються через посередництво атомів і радикалів, які вступають у реакцію.

3. Активні центри (вільні атоми й радикали) можуть вступати в реакції трьох видів:

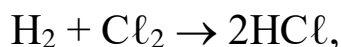
а) продовження ланцюгів реакції, за яких у ході одного елементарного акту утворюється стільки ж активних часток, скільки і вступає в нього;

б) розгалуження ланцюгів, внаслідок яких кількість активних центрів у системі збільшується;

в) обриву ланцюгів реакції, внаслідок яких відбувається знищення активних центрів, перетворення їх у стабільні молекули.

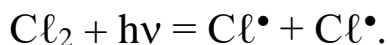
У будь-якому ланцюговому процесі повинна бути, принаймні, одна стадія, в якій витрачається вихідна речовина, і одна стадія, в якій утворюються продукти реакції.

Прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції може служити бімолекулярна реакція взаємодії хлору з воднем:

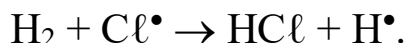


яка має велику енергію активації ($E_{\text{акт}} = 167,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) і за звичайних умов не може протікати.

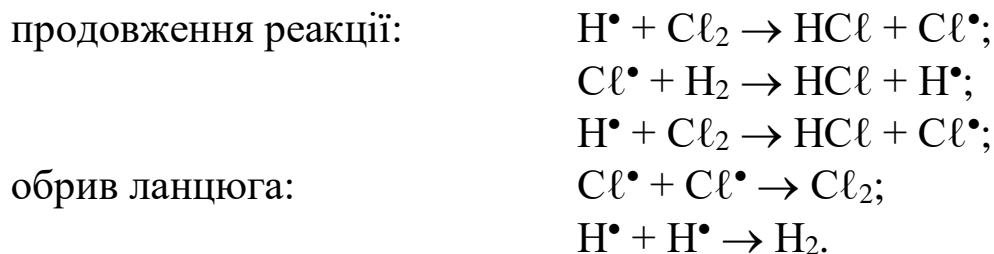
Внаслідок дисоціації молекул хлору, наприклад при впливі кванта енергії на систему “водень – хлор”, може відбутися утворення двох вільних атомів хлору, тобто зародження активних центрів (початок реакції) за схемою:



Атоми хлору реагують із молекулярним воднем:



Енергія активації такої реакції є значно меншою і становить $E_{\text{акт}} = 21,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тому, незважаючи на малу концентрацію атомарного хлору, реакція такого роду буде протікати набагато швидше, ніж бімолекулярна реакція хлору і водню. У результаті первісної реакції активного атома хлору утворяться кінцевий продукт реакції HCl і новий активний центр у вигляді атомарного водню H^\bullet . Активний атом водню вступає у хімічну взаємодію з молекулою хлору, і в такий спосіб реакція протікає аж до обриву ланцюга:



Вибух у такій реакції може носити лише тепловий характер. Каталіз активними центрами може призводити до вибуху лише у тому випадку, коли в ході реакції відбувається розвиток ланцюга і збільшення концентрації активних центрів.

Реакції окиснення вуглеводнів молекулярним киснем носять розгалужений ланцюговий характер і більш докладно будуть розглянуті нижче.

Отже, в ланцюгових реакціях утворюються вільні радикали, які вступають у подальше перетворення значно активніше, ніж вихідні речовини. Дуже скоро в системі встановлюється такий режим, коли зміна швидкості утворення чи витрачання стає незначною у порівнянні із самою швидкістю.

Для того щоб знайти швидкість загальної ланцюгової реакції за фіксованої температури, необхідно вирішити систему диференціальних рівнянь, які описують зміну концентрації кожного компонента системи. Однак, точне розв'язання системи таких диференціальних рівнянь навіть для початкового періоду реакції, коли концентрації вихідних речовин можна вважати практично постійними, виявляється досить громіздким. Ситуація ще більш ускладнюється, коли процес відбувається в неізотермічних умовах і систему кінетичних рівнянь потрібно вирішувати з урахуванням рівняння теплового балансу. У зв'язку з цим використовують наближені методи розв'язання. Одним із найбільш поширених наближених методів є метод стаціонарних концентрацій, сформульований М. Боденштейном.

Метод стаціонарних концентрацій полягає в тому, що концентрації активних центрів вважаються стаціонарними через їх високу реакційну спроможність. Активні центри миттєво вступають у взаємодію з іншими речовинами, тому за час малої зміни концентрації вихідних компонентів суміші різність швидкостей утворення й витрачання активних центрів стає малою в порівнянні з кожною з цих швидкостей. У системі диференціальних рівнянь, які описують складний хімічний процес, диференціальні рівняння для активних центрів замінюють алгебраїчними рівняннями, в яких виражають рівність швидкостей утворення та витрачання активних центрів.

Тоді швидкість ланцюгової реакції як зміну концентрації активних центрів за одиницю часу можна представити рівнянням:

$$\omega_{\text{лр}} \equiv \frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + (f - g)n, \quad (2.14)$$

де ω_0 – швидкість зародження ланцюгів, тобто початкового ініціювання активних центрів в одиниці об'єму за одиницю часу;

n – сумарна концентрація вільних радикалів;

f – ефективна константа швидкості реакції розгалуження;

$g = g_s + g_v$ – сумарна ефективна константа швидкості обриву ланцюга, g_s – ефективна константа швидкості гетерогенного обриву ланцюга на стінці, а g_v – ефективна константа швидкості гомогенного обриву ланцюга в об'ємі.

Це рівняння передає найважливіші особливості розгалужених реакцій і може розглядатися як узагальнене модельне рівняння для ланцюгових розгалужених реакцій.

Позначимо вираз у дужках через γ , тоді рівняння (2.14) можна записати у вигляді:

$$\frac{dn}{d\tau} = \omega_0 + \gamma \cdot n. \quad (2.15)$$

Величину γ називають константою прискорення або *сумарним фактором розгалуження*. Доданок ($\gamma \cdot n$) являє собою різницю швидкостей розгалуження й обриву ланцюга.

Число активних центрів, що утворюються в системі на будь-який момент часу, можна одержати після інтегрування рівняння (2.15) за граничної умови $n = 0$ при $\tau = 0$:

$$\int_0^n \frac{dn}{\omega_0 + \gamma \cdot n} = \int_0^\tau dt; \quad \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\omega_0 + \gamma \cdot n}{\omega_0} = \tau.$$

Потенціюємо останнє рівняння і виражаємо n :

$$\frac{\omega_0 + \gamma \cdot n}{\omega_0} = e^{\gamma\tau},$$

$$n = \frac{\omega_0}{\gamma} (e^{\gamma\tau} - 1) \approx \frac{\omega_0}{\gamma} e^{\gamma\tau}. \quad (2.16)$$

Загальну картину протікання реакції з розгалуженими ланцюгами можна уявити собі таким чином. Активні центри безперервно постачаються (із дуже малою швидкістю) реакцією зародження ланцюгів. Вступаючи в реакцію продовження, активні центри приводять до виникнення реакційних ланцюгів довжиною ν ; останні за-

кінчуються при реакції обриву. Незважаючи на те, що в ході такого прямого ланцюга утворюється значна кількість молекул кінцевого продукту, швидкість реакції зародження настільки мала, що сумарна швидкість реакції виявляється незначною. Система досягає стаціонарного стану, за якого швидкість перетворення внаслідок наявності ланцюгів у v разів більша, ніж швидкість зародження:

$$\omega_{\text{лр}} = v\omega_0.$$

Якщо ж нарівні з реакцією продовження ланцюга буде відбуватися реакція розгалуження, то можливі два випадки:

1. Розгалуження ланцюгів відбувається рідше, ніж їх обрив, тобто $f < g$, $\gamma < 0$. Довжина ланцюга при цьому дещо збільшується, що, однак не змінює якісної картини процесу. В системі встановлюється стаціонарна концентрація вільних радикалів, і реакція не набуває вибухового характеру. Швидкість перетворення набуває стаціонарного значення, більшого, ніж у разі відсутності процесу розгалуження:

$$\omega_{\text{лр}} = \frac{a\omega_0}{g - f},$$

де a – обернена величина середнього часу проходження однієї ланки ланцюга, характеризує швидкість продовження ланцюга.

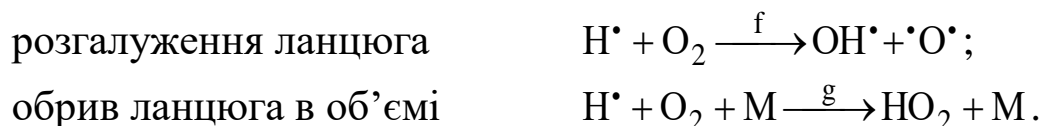
2. Розгалуження ланцюгів відбуваються частіше, ніж обрив, тобто $f > g$, $\gamma > 0$. Це означає, що ланцюг реакцій, який розпочався, не може зупинитися (поки в системі є ще не витрачена початкова речовина), оскільки на кожний акт обриву й загибелі ланцюга доводиться більш ніж один акт розгалуження, тобто появи нових ланцюгів. Концентрація активних центрів зростає з часом. Через кожні $1/\gamma$ секунд концентрація вільних радикалів, згідно (2.16), а отже, і швидкість ланцюгової реакції, зростає в e разів:

$$\omega_{\text{лр}} = \frac{n}{\tau} = a \frac{\omega_0}{\gamma} e^{\gamma\tau}.$$

За час порядку декількох інтервалів $1/\gamma$ практично повна відсутність реакції змінюється вибуховим протіканням процесу. Уся реакція завершується тепер за малі частки секунди.

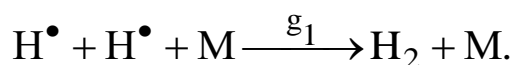
Перехід від одного режиму реакції до іншого здійснюється практично стрибком за критичної умови $(f - g) = 0$.

Необхідно відмітити, що в основному рівнянні для швидкості ланцюгової реакції (2.14) припущено, що швидкості утворення і загибелі активних центрів лінійно пропорційні їх концентраціям, як, наприклад, відповідно до схеми окиснення водню:

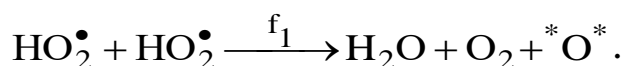


Проте в системі можуть протікати реакції при зіткненнях між собою активних центрів. Швидкість таких реакцій пропорційна квадрату концентрації активних центрів, тому вони називаються *квадратичними*.

Квадратичний обрив (негативна взаємодія) ланцюгів відбувається при рекомбінації радикалів або збуджених атомів в об'ємі при потрійних зіткненнях, наприклад:



Квадратичне розгалуження (позитивна взаємодія) ланцюгів відбувається при зіткненні двох малоактивних радикалів з утворенням більш активної частки, наприклад:



Урахування квадратичних реакцій обриву та розгалуження ланцюгів приводить до більш складного рівняння швидкості ланцюгової реакції, ніж (2.14):

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n + (f_1 - g_1)n^2. \quad (2.17)$$

де f_1 – ефективна константа швидкості реакції квадратичного розгалуження;

g_1 – сумарна ефективна константа швидкості квадратичного обриву ланцюга.

§ 2.2 Теорії, що пояснюють механізм реакції горіння

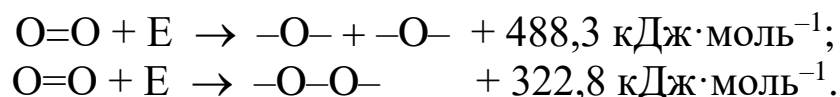
Головним процесом, що протікає в зоні горіння, є процес хімічної реакції між горючою речовиною та окисником. При цьому утворюються продукти повного чи неповного згорання. Сукупність стадій, з яких складається хімічна реакція, називається *механізмом реакції*. Стехіометричне рівняння більшості реакцій горіння характеризує лише підсумкове співвідношення між числом і видом молекул вихідних речовин і кінцевих продуктів згорання. Сама ж реакція проходить складним шляхом у результаті цілого ряду простих реакцій, частіше бімолекулярних. Уявлення про механізм протікання реакцій горіння з погляду молекулярно-кінетичної теорії газів дозволяє визначити характер протікання та швидкість простих реакцій (стадій перетворення).

Для пояснення механізму окиснення було запропоновано багато теорій, але у сучасній науці добре зарекомендували себе дві: перекисна теорія О. М. Баха та К. Енглера і теорія ланцюгових реакцій М. М. Семенова. Розглянемо положення, покладені в основу цих теорій.

2.2.1 Перекисна теорія окиснення

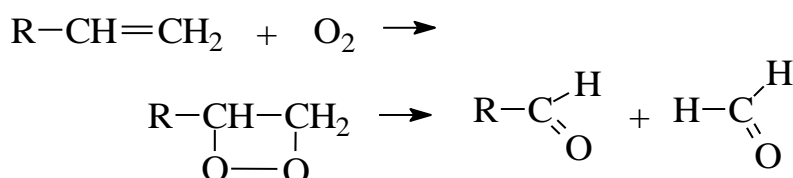
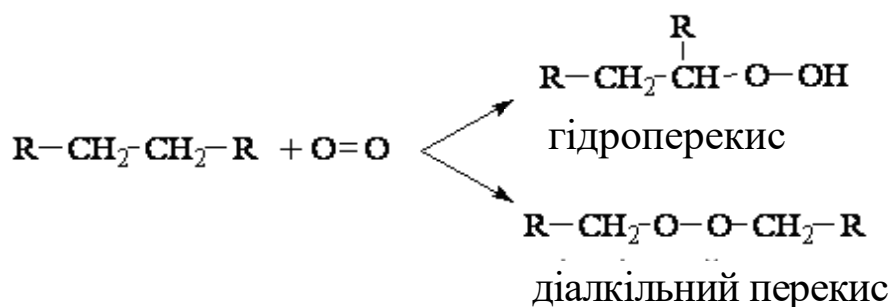
Початок розвитку теорії окиснення вуглеводнів поклала *перекисна теорія окиснення*, запропонована у 1897 році російським ученим академіком О.М. Бахом та одночасно і незалежно від нього німецьким хіміком-органіком академіком Карлом Освальдом Енглером. Відповідно до цієї теорії окиснення в горючих сумішах внаслідок приєднання молекулярного кисню до молекули вуглеводню відбувається через утворення проміжного продукту – перекису, який має більшу окисну здатність, ніж молекулярний кисень, і виступає як автокаталізуючий продукт у подальших реакціях окиснення.

За звичайних умов кисень повітря є малоактивним й істотного впливу на протікання процесу окиснення речовин не створює. Для вступу в реакцію окиснення він повинен мати певний запас енергії для розривання одного або двох ковалентних зв'язків, якими поєднані атоми кисеню в молекулі:



В умовах відносно низьких температур, що характерні для зони підготовчих процесів полум'я або під час низькотемпературного окиснення матеріалів рослинного походження, в окислювальному середовищі недостатньо енергії для утворення активного атомарного кисню (або така реакція іде з надзвичайно малою швидкістю). Проте розрив тільки одного електронного зв'язку у валентнонасиченій відносно стабільній молекулі кисню вимагає значно менших енергетичних витрат, а отже, утворення енергетично активної перекисної групи ($-O-O-$) відбувається з більшою ймовірністю, що і визначає швидкість окислювальних процесів.

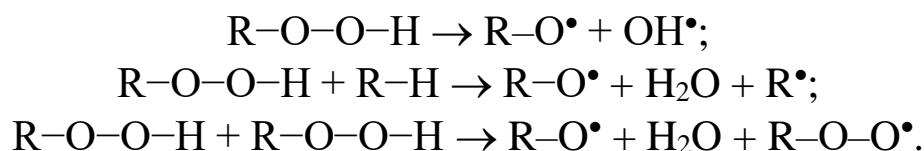
Таким чином, первинний процес окиснення полягає у прямому приєднанні молекули кисню до молекули вуглеводню, що окислюється, з утворенням симетричних циклічних перекисів. Після цього відбувається розрив одного з валентних зв'язків з утворенням безпосередньо *перекису* (гідроперекису) або альдегіду за схемами:



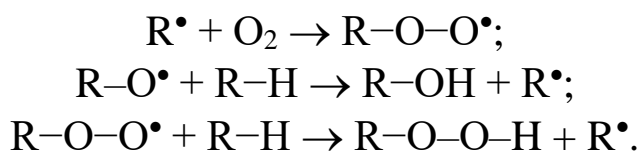
Такий напіврозпад відбувається при взаємодії молекулярного кисню з речовиною, що легко окислюється. У реакціях окиснення вуглеводнів гідроперекиси дуже часто є головними, але не єдиними первинними молекулярними продуктами окиснення. У багатьох випадках паралельно з гідроперекисами утворюються циклічні та полімерні перекиси, окиси, альдегіди та інші продукти окиснення. Проте утворенню всіх первинних молекулярних продуктів окиснення передують утворення саме перекисних радикалів, подальше перетворення яких зумовлює склад продуктів реакції.

Перекиси та гідроперекиси легко розкладаються і служать окисником для речовин, які важко окислюються, тобто вони можуть

окислювати не тільки вихідні речовини за схемою $AO_2 + A = 2AO$, але й інші речовини, які не здатні за звичайних умов окислюватися молекулярним киснем, за схемою $AO_2 + B = AO + BO$. Такий процес називають *індукованим окисненням*. Індуковане окиснення іноді протікає настільки енергійно, що навіть кисень може переходити в озон, а наявна в системі вода – в перекис водню.



Радикали, що утворюються при розкладанні перекисів, є дуже активними і ініціюють продовження процесу окиснення до утворення кінцевих продуктів реакції горіння. Так, радикали реагують із вуглеводнями, відриваючи від них атоми гідрогену та генеруючи нові вільні радикали. Такий процес призводить до прискорення процесу окиснення горючої речовини, бо енергетичні витрати при окисненні перекисами значно нижчі, ніж при окисненні молекулярним киснем:



Взагалі перекиси будь-яких речовин можна розглядати як похідні від перекису водню, в яких один або обидва атоми гідрогену заміщені на радикали органічної речовини. Залежно від одержаної структури утворюються наступні види перекисів:

| | | | |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|
| Гідроперекис | $R-O-O-H$ | Оксиперекис | $R-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-O-O-R'$ |
| Алкілперекис | $R-O-O-R'$ | Пероксієфіри | $R-\underset{\text{O}}{\text{C}}-O-O-R'$ |
| Ацилперекис | $R-\underset{\text{O}}{\text{C}}-O-O-\underset{\text{O}}{\text{C}}-R'$ | Оксигідроперекис | $R-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-O-O-H$ |
| Пероксикарбонати | $R-O-\underset{\text{O}}{\text{C}}-O-O-\underset{\text{O}}{\text{C}}-O-R'$ | | |

Органічні перекиси у чистому вигляді являють собою велику пожежну небезпеку, через те що вони є сильними окисниками. Група O–O, що входить до структури перекисів, характеризується невисокою енергією внутрішньомолекулярних зв'язків. Енергія розриву зв'язку O–O в усіх видах перекисів складає приблизно 150–160 кДж·моль⁻¹. У зв'язку з цим всі перекиси є нестійкими речовинами, схильними до екзотермічного розкладання навіть за звичайних умов та високореакційноздатними за підвищеної температури. Чим більшу енергію має молекула, тим менш міцні в ній зв'язки між атомами. При певному запасі енергії ці зв'язки розриваються і молекула розпадається на окремі атоми або оксидні, гідроксильні чи вуглеводневі радикали, із яких утворюються нові молекули. На цій властивості внутрішньомолекулярних зв'язків ґрунтується отримання цілого ряду речовин.

Розкладання може початися під впливом тепла, контакту з домішками (наприклад, кислотами, сполуками важких металів, амінами) або внаслідок механічного впливу (тертя, удару). Швидкість розкладання зростає з температурою і залежить від структури органічного перекису. Зі зростанням довжини вуглеводневого радикала та ізомерності його будови стійкість перекисів зростає.

У таблицях 2.1 та 2.2 наведено дані, що характеризують властивості деяких перекисів і гідроперекисів.

Таблиця 2.1 – Властивості деяких класів перекисних сполук

| Найменування | Будова | Температура розкладання, °С)* |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| Перкарбонати | ROC(O)OOC(O)OR | 45–47 |
| Ацилперекиси | RC(O)OOC(O)R | 50–75 |
| Пероксієфіри | RC(O)OOR' | 49–107 |
| Діперекиси | (ROO) ₂ CR'R'' | 90–110 |
| Алкілперекиси | ROOR' | 113–130 |
| Гідроперекиси | ROOH | 117–172 |

*Температура, за якої впродовж 10 годин розкладається 1/2 вихідної речовини.

Розкладання може призводити до утворення шкідливих або легкозаймистих газів і парів. Деякі з органічних перекисів можуть розкладатися з вибухом, особливо в закритому просторі. Для забезпечення вибухобезпеки, особливо під час перевезення, органічні перекиси *десенсибілізують* шляхом додавання рідких або твердих

органічних речовин, твердих неорганічних речовин або води. Десенсибілізація здійснюється таким чином, щоб у випадку витоку концентрація органічного перекису не досягла небезпечного ступеня.

Таблиця 2.2 – Властивості деяких перекисів і гідроперекисів

| Найменування | Будова | Температура, °С | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------|
| | | спалаху (кипіння) | само-спалаху-вання | розкладання |
| Гідроперекис метилу | $\text{CH}_3\text{-O-O-H}$ | (39) | - | - |
| Гідроперекис етилу | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-O-H}$ | (41) | - | - |
| Перекис метилетилкетону | $\text{C}_4\text{H}_8\text{-(O-O-H)}_2$ | 80 | - | 65 |
| Трет-бутилгідроперекис | $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-O-H}$ | 18 (133) | 201 | 130 |
| Перекис метилізопропілкетону | $\text{C}_3\text{H}_7\text{(C)(OOH)}_2\text{-CH}_3$ | - | - | 50 |
| Гідроперекис цимолу | $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-O-O-H}$ | (51) | - | - |
| Кумілгідроперекис | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{-O-O-H}$ | - | - | 70 |
| Перекис диметилу | $\text{CH}_3\text{-O-O-CH}_3$ | (13,5) | - | - |
| Перекис діетилу | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-O-C}_2\text{H}_5$ | (64) | - | - |
| Диперекис метилетилкетону | $\text{C}_4\text{H}_8\text{=(O-O)}_2\text{=C}_4\text{H}_8$ | 45 | 130 | 50 |
| Перекис дикумілу | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{-O-O-C}_9\text{H}_{11}$ | 133 | 220 | 112 |
| Перекис метилізобутил-кетону | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O-O-O-H}$ | 62 | - | 70 |
| Перекис трет-бутилбензолу | $\text{C}_7\text{H}_5\text{O-O-O-C}_4\text{H}_9$ | 19 | 146 | 58 |
| Перекис циклогексилацетилсульфону | $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O-O-O-SO}_2\text{H}$ | 64 | | 62 |
| Дицетилпероксикарбонат | $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O-O-O-C}_4\text{H}_9$ | - | - | 72 |
| Діацетилпероксид | $\text{CH}_3\text{CO-O-O-COCH}_3$ | - | - | 70 |
| Перекис бензолу | $\text{C}_7\text{H}_5\text{O-O-O-OC}_7\text{H}_5$ | тв. | - | 74 |
| Перекис лаурилу | $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O-O-O-OC}_{12}\text{H}_{23}$ | - | 112 | 61 |
| Бензола триізоонід | $(\text{CHO}_3\text{CH})_3$ | - | - | 50 |

Отже, головною особливістю реакції окиснення киснем є не стільки самовільне виникнення процесу, скільки самовільний розвиток подальших реакцій окиснення.

Таким чином, перекисна теорія окиснення пояснює хімічну сторону механізму виникнення процесу окиснення горючих речовин та отримання первинних продуктів, які при цьому виникають. Вона добре узгоджується з експериментальними спостереженнями, якими доведено, що окиснення вуглеводнів супроводжується утворенням перекисів, і дозволяє передбачити заходи боротьби з рядом шкідливих явищ, що протікають при зберіганні та використанні горючих

речовин. У результаті теоретичних досліджень з вивчення властивостей перекисів вирішено ряд практичних задач, пов'язаних із розвитком науки та техніки, зокрема з інтенсифікацією згоряння рідкого палива в рідинних реактивних двигунах, а також із застосуванням перекисів у вигляді каталізаторів хімічних реакцій.

Однак перекисна теорія не відповідає на багато питань процесів окиснення та горіння, не знаходить пояснення таким явищам, як окиснення елементоорганічних сполук та неорганічних речовин, самоприскорення реакції при самоспалахуванні, існування періоду індукції, а також вплив домішок каталізаторів чи інгібіторів. Але перекисна теорія дала поштовх у вивченні цих процесів. Усі ці явища досить добре пояснюються ланцюговою теорією окиснення вуглеводнів. Великий внесок у розвиток теорії ланцюгового окиснення вуглеводнів зробив радянський учений М. М. Семенов зі своїми співробітниками, а також англійський фізико-хімік Сирил Норман Хіншельвуд, які одночасно у 1956 році отримали Нобелівську премію з хімії за розробку теорії ланцюгових реакцій.

2.2.2 Ланцюгова теорія окиснення

Реакції окиснення вуглеводнів у газовій фазі (за умови невисоких тисків) відносяться до автокаталітичних реакцій. Істотною особливістю таких реакцій є те, що автокаталіз зумовлений у них не кінцевими продуктами реакції, а вільними радикалами, що утворюються в результаті проміжних хімічних перетворень. Вільні радикали чи атоми за певних умов можуть стати автокаталітичними агентами реакції. Автокаталітичні процеси цього типу відносяться до класу розгалужених ланцюгових реакцій.

Реакції окиснення вуглеводнів мають всі характерні ознаки ланцюгового механізму, який докладно було розглянуто вище (§ 2.1.3). Так, процес починається з періоду індукції, під час якого видиме перетворення не відбувається, але по завершенню цього часу реакція розвивається дуже бурхливо. Швидкість окиснення різко зростає, а потім уповільнюється і починає зменшуватися. Отже, зміна швидкості реакції з часом відображається S-подібною кривою.

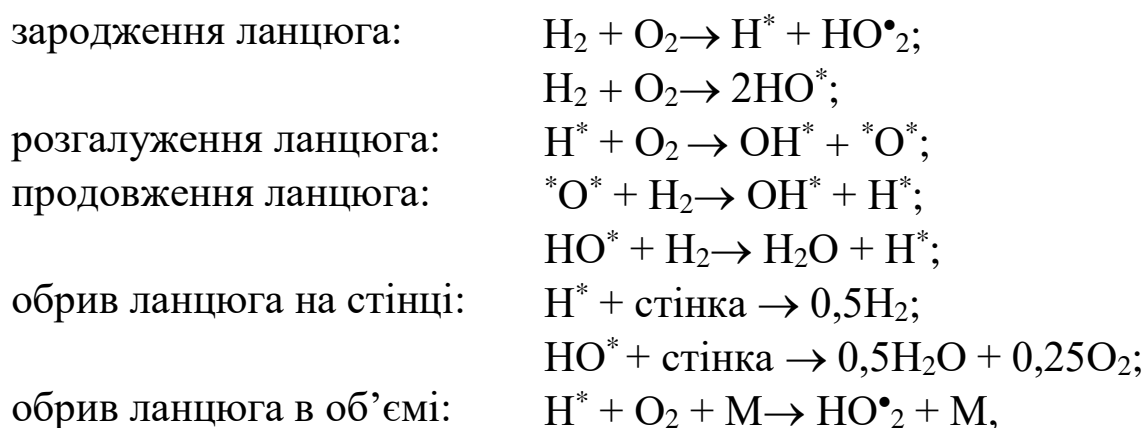
Наступною характерною ознакою ланцюгового механізму окиснення вуглеводнів є значний вплив на швидкість перетворення домішок різної природи. Так, додавання перекисів, альдегідів або азо-

сполук різко прискорює реакцію окиснення, що пов'язано з їх спроможністю утворювати початкові активні радикали і генерувати реакційні ланцюги. В інших випадках домішки галогенопохідних вуглеводнів виступають як інгібітори процесу окиснення через велику схильність таких речовин вступати у взаємодію з активним центрами (радикалами), поглинати енергію збуджених радикалів і призводити до обриву реакційних ланцюгів.

За високих температур реакції окиснення вуглеводнів відбуваються з такою великою швидкістю, що спостерігається вибух або виникає полум'я.

Найбільш детально вивчено реакцію окиснення водню. Через свою простоту ця реакція стала прототипом і основою для створення теорії розгалужених ланцюгових процесів.

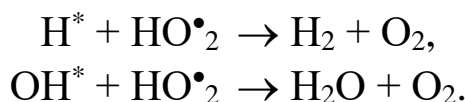
Взаємодія водню та кисню протікає за наступною схемою:



де M – будь-яка валентнонасичена молекула, яка виступає акцептором надлишкової енергії активного центру.

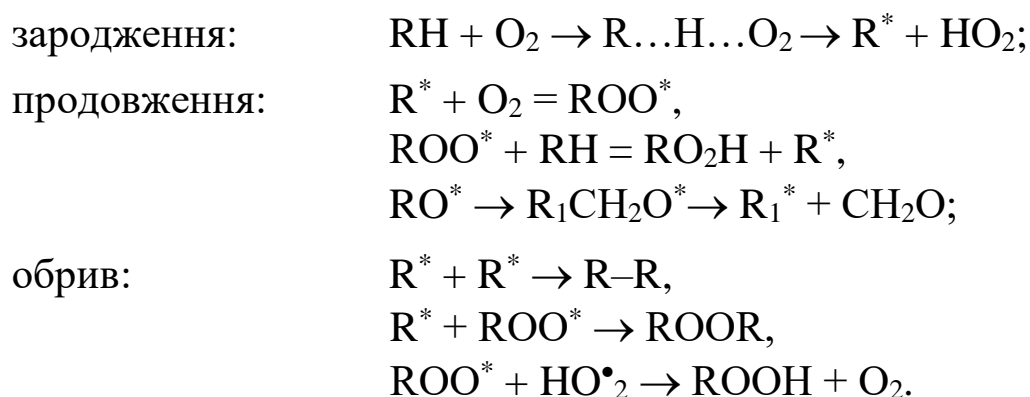
Позначка «*» відноситься до вільних радикалів, які мають енергію, більшу, ніж енергія активації, і тому виступають активними центрами ланцюгової реакції. Позначка «•» відноситься до вільних радикалів, у яких енергія менша за енергію активації, і тому вони не можуть продовжувати реакційний ланцюг.

Вільний радикал HO^{\bullet}_2 відносно малоактивний, тому утворення цього вільного радикала при потрійному зіткненні в об'ємі розглядається як реакція обриву ланцюга. Крім того, малоактивний радикал HO^{\bullet}_2 може реагувати з активними центрами з обривом ланцюга без потрійного зіткнення:

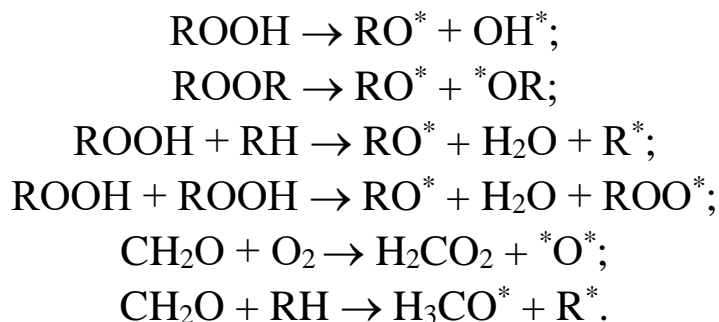


Отже, в ланцюгових реакціях утворюються вільні радикали, які вступають у подальше перетворення значно активніше, ніж вихідні речовини. Із розглянутої схеми випливає, що вступ у реакцію одного атома H^* у реакцію паралельно з утворенням кінцевих продуктів реакції викликає появу трьох нових активних центрів, що в підсумку призводить до розгалуження ланцюгів. Дуже скоро в системі встановлюється такий режим, коли зміна швидкості утворення чи витрачання стає незначною в порівнянні із самою швидкістю перетворення.

Реакції *окислення вуглеводнів* мають багато спільного з реакцією взаємодії кисню з воднем, однак для вуглеводнів специфічна більша інертність, елементарні реакції протікають повільніше і з більшими енергіями активації. Тому реакції приєднання кисню до радикалів вуглеводнів, що ведуть до утворення продуктів неповного окислення, перекисів або далі альдегідів, протікають легше, ніж для водню:



У результаті утворюються продукти неповного окислення вуглеводневих радикалів – перекиси ROOR , гідроперекиси ROOH або альдегіди CH_2O , які характеризуються порівняно високою реакційною спроможністю. На їх утворення витрачається значна частина хімічної енергії вихідної системи. Проміжні продукти реакції існують ще довго після того, як ланцюг, який утворив їх, закінчився. При накопиченні відносно стабільних проміжних продуктів за певних умов може відбуватися їх подальше перетворення з утворенням нових радикалів – *вироджене розгалуження*:



Активні центри R^* , які утворилися в реакціях зародження і ви-родженого розгалуження, вступають у подальші ланцюгові реакції окислення.

Такі реакції відрізняються від нормальних розгалужених реакцій (реакції водню з киснем, розгалуження в яких здійснюються початковими активними центрами – радикалами OH^* і H^*) тим, що джерелом розгалужень є відносно стійкі проміжні продукти неповного окислення вуглеводневих радикалів – органічні перекиси та альдегіди, отже, процес розгалуження затримується, а самі реакції розгалуження ланцюгів ідуть із меншою швидкістю.

Отже, відмінною особливістю окиснення вуглеводнів є те, що процес одночасно протікає як за ланцюговим, так і за перекисним механізмом. Такі відмінності в окисненні вуглеводнів обумовлюють додаткову особливість їхнього займання: за певних умов у системі спостерігається особливий тип спалаху, що називають *холодним полум'ям*. Холодне полум'я виникає після тривалого накопичення деякої критичної концентрації проміжних продуктів, за якої відбувається їхнє вибухове розкладання, що зумовлює значно більший період індукції появи холодного полум'я.

Утворення холодного полум'я є причиною ряду незвичайних закономірностей для меж спалахування, особливо сумішей із надлишком горючого компоненту. Так, спалахування деяких повітряних сумішей вуглеводнів відбувається за температури близько $300\text{ }^\circ\text{C}$. У разі підвищення температури ці суміші переставали спалахувати, і лише за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ і вище знову виникала можливість появи горіння. Для більшості вуглеводнів температурний інтервал, у якому зустрічається холодне полум'я, розташований між $280\text{ }^\circ\text{C}$ і $410\text{ }^\circ\text{C}$.

Питання для самостійної перевірки знань

1. Які існують види хімічних реакцій за кінетичною класифікацією?
2. Які особливості хімічних реакцій характеризує рівняння Арреніуса?
3. Як може змінюватись швидкість хімічних реакцій залежно від чинників, що впливають на неї?
4. Які особливості протікання гетерогенних реакції?
5. Які особливості протікання ізотермічних та адіабатних реакцій?
6. Чим визначається глибина хімічного перетворення?
7. У чому полягають характерні особливості автокаталітичних реакцій?
8. Які розрізняють періоди протікання автокаталітичних реакцій? Що таке період індукції?
9. У чому полягає сутність перекисної теорії окиснення?
10. Які можна відзначити характерні властивості органічних перекисей?
11. У чому полягає сутність ланцюгової теорії окиснення?
12. Які існують типи ланцюгових реакцій?
13. Чим визначається швидкість ланцюгового перетворення?
У чому полягає сутність методу стаціонарних концентрацій?
14. Які можна відзначити особливості окиснення вуглеводнів?
15. Які особливості виродженого розгалудження? Що таке холодне полум'я?

ГЛАВА 3. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Літературні джерела: 8, 15, 16, 20, 30, 31, 33, 36, 64, 69, 70, 76, 87.

Основою горіння є швидка хімічна реакція перетворення початкових компонентів горючої суміші у продукти горіння. Як і будь-який інший хімічний процес, горіння підкоряється таким основним законам як закони збереження речовини й енергії.

При розгляданні різних аспектів процесу горіння важливу роль відіграє саме матеріальний баланс між вихідними компонентами реакції горіння та її продуктами. Це дозволяє розрахунковим шляхом визначити кількість повітря, необхідного для повного згорання, об'єм і склад продуктів горіння, температуру горіння й температуру вибуху, максимальний тиск вибуху, температуру пожежі, інтенсивність газообміну та інші параметри, що визначають характер розвитку пожежі за різних умов.

§ 3.1 Основні поняття матеріального балансу

Матеріальний баланс реакції горіння – рівність між масою речовин, що вступають у реакцію, та масою речовин, що утворюються внаслідок цієї реакції.

Додержання умов матеріального балансу означає, що загальна маса компонентів реакції залишається незмінною і визначається на підставі рівняння реакції та інформації про хімічний склад і фізичний стан речовин.

Під час горіння відбувається взаємодія між молекулами горючої речовини та окисника, при цьому утворюються продукти горіння. Як правило, окисником під час горіння виступає кисень повітря. Але кисень до зони горіння надходить не у чистому вигляді, а разом з іншими компонентами повітря, які в хімічні реакції не вступають і переходять без зміни хімічного складу в продукти горіння. Склад повітря наведено у таблиці 3.1.

Незважаючи на те, що азот та інші інертні речовини не беруть участі в хімічних перетвореннях, їх наявність необхідно враховувати, бо вони беруть участь у процесі тепломасообміну, що впливає на температурний режим реакції горіння. Візьмемо приблизний склад повітря: кисню – 21 %, азоту та інших інертних газів у сумі – 79 %.

Отже, на один об'єм кисню у повітрі припадає $79/21 = 3,76$ об'ємів азоту або, згідно закону Авогадро, на один моль кисню – 3,76 молів азоту. Інколи, з урахуванням вологості повітря, вважають, що на один моль кисню припадає 3,84 молів азоту. Зазвичай у рівнянні реакції горіння склад повітря позначають як $(O_2 + 3,76N_2)$.

Таблиця 3.1 – Склад повітря

| Компонент | Вміст, об % | Компонент | Вміст, об % | Компонент | Вміст, об % |
|-----------------|-------------|-----------|---------------------|-----------------|-------------------|
| N ₂ | 78,09 | Ne | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | H ₂ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| O ₂ | 20,95 | He | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | NO ₂ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Ar | 0,93 | Kr | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | O ₃ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| CO ₂ | 0,03 | Xe | $8 \cdot 10^{-6}$ | Rn | $6 \cdot 10^{-7}$ |

Розрізняють *питому* та *повну*, *теоретичну* та *дійсну* кількість повітря, що витрачається на згорання горючої речовини.

Питома кількість повітря – кількість повітря, необхідна для згорання одиниці кількості горючої речовини (1 моль, 1 м³, 1 кг).

Повна кількість повітря – кількість повітря, необхідна для згорання певної кількості горючої речовини.

Теоретична кількість повітря – мінімальна кількість повітря, необхідна для повного згорання горючої речовини.

Дійсна кількість повітря – кількість повітря, яка надходить на згорання горючої речовини за фактичних умов.

Для характеристики ступеня забезпеченості повітрям процесу горіння використовують поняття *коефіцієнт надлишку повітря* (α), який показує, у скільки разів кількість повітря, що дійсно надходить до зони горіння, відрізняється від теоретично необхідної кількості повітря для повного згорання горючої речовини:

$$\alpha = \frac{n_{\text{пов}}}{n_{\text{пов}}^{\circ}} = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{пов}}^{\circ}}, \quad (3.1)$$

де $n_{\text{пов}}^{\circ}$, $V_{\text{пов}}^{\circ}$ – відповідно питоме теоретичне число молів або питомий теоретичний об'єм повітря, необхідний для повного згорання 1 моля горючої речовини;

$n_{\text{пов}}$, $V_{\text{пов}}$ – відповідно питоме дійсне число молів повітря або питомий дійсний об'єм повітря, що надходить до зони реакції у дійсності при згоранні 1 моля горючої речовини.

Отже, дійсне питоме число молів повітря або дійсний питомий об'єм повітря дорівнюють:

$$\begin{aligned} n_{\text{пов}} &= n_{\text{пов}}^{\circ} \cdot \alpha, \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ v_{\text{пов}} &= \alpha v_{\text{пов}}^{\circ}, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Різницю між кількістю повітря, що дійсно витрачається на горіння, і теоретично необхідною, називають *надлишком повітря*:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{пов}} &= n_{\text{пов}} - n_{\text{пов}}^{\circ} = n_{\text{пов}}^{\circ} (\alpha - 1), \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta v_{\text{пов}} &= v_{\text{пов}} - v_{\text{пов}}^{\circ} = v_{\text{пов}}^{\circ} (\alpha - 1), \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Це та частина повітря, яка не витрачається під час горіння і переходить у продукти горіння.

У випадку кінетичного горіння при $\alpha = 1$ ($v_{\text{пов}}^{\circ} = v_{\text{пов}}$) суміш горючої речовини з повітрям є *стехіометричною*. При цьому утворюються тільки продукти повного згоряння.

За умови $\alpha < 1$ суміш має нестачу окисника і надлишок горючої речовини і називається *багатою*. Характерною рисою процесу горіння в цьому випадку є утворення продуктів неповного згоряння.

Мінімальний коефіцієнт надлишку повітря α_{min} відповідає критичному вмісту кисню і найбільшому вмісту горючої речовини в суміші з окисником, за якого ще може існувати горіння – $\varphi_{\text{в}}$:

$$\alpha_{\text{min}} = \frac{100 - \varphi_{\text{в}}}{n_{\text{пов}}^{\circ} \varphi_{\text{в}}}, \quad (3.4)$$

де $\varphi_{\text{в}}$ – верхня концентраційна межа поширення полум'я, %.

При $\alpha > 1$ суміш називають *бідною*, бо в ній наявна нестача горючої речовини і надлишок окисника. При цьому продукти горіння містять у собі надлишок повітря $\Delta v_{\text{пов}}$.

Максимальний коефіцієнт надлишку повітря α_{min} відповідає критичному найменшому вмісту горючої речовини в суміші з окисником, за якого вже може відбуватись горіння – $\varphi_{\text{н}}$:

$$\alpha_{\max} = \frac{100 - \varphi_{\text{Н}}}{n_{\text{пов}}^{\circ} \varphi_{\text{Н}}}, \quad (3.5)$$

де $\varphi_{\text{Н}}$ – нижня концентраційна межа поширення полум'я, %.

У таблиці 3.2 наведені експериментальні дані щодо зв'язку коефіцієнта надлишку повітря з концентраційними межами поширення полум'я (КМПШ) для деяких речовин.

Таблиця 3.2 – Коефіцієнт надлишку повітря на концентраційних межах поширення полум'я різних речовин (Т = 293 К, Р = 101,3 кПа)

| Горюча речовина | Вміст горючого газу у газо-повітряній суміші на КМПШ, % | | Коефіцієнт надлишку повітря на КМПШ, α | |
|--------------------|---------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|-------------|
| | нижня межа | верхня межа | нижня межа | верхня межа |
| Оксид карбону (II) | 12,5 | 74,0 | 2,9 | 0,15 |
| Метан | 5,3 | 14,0 | 1,8 | 0,65 |
| Етан | 3,2 | 12,5 | 1,9 | 0,42 |
| Пропан | 2,3 | 9,4 | 1,7 | 0,40 |
| Бутан | 1,8 | 8,5 | 1,7 | 0,35 |
| Ізобутан | 1,8 | 8,4 | 1,8 | 0,35 |
| Пентан | 1,5 | 7,7 | 1,8 | 0,31 |
| Етен | 3,0 | 24,0 | 2,2 | 0,17 |
| Пропен | 2,4 | 10,0 | 1,9 | 0,37 |
| Бутен | 1,7 | 9,0 | 1,7 | 0,35 |
| Етін (ацетилен) | 2,5 | 80,0 | 3,3 | 0,019 |

Під час дифузійного горіння кисень надходить у зону горіння з навколишнього середовища, де він міститься у кількості 21 % від загального об'єму повітря. У процесі вигорання повітря, що надходить до зони горіння, змішується із продуктами горіння, а концентрація кисню зменшується, що уповільнює процес дифузії окисника в зону горіння, а отже, зменшується швидкість реакції горіння. При цьому утворюються продукти неповного згорання, незважаючи на те, що загальна кількість повітря буде достатньою для повного окиснення горючої речовини. Коли вміст кисню у повітрі зменшується до 14–16 %, полум'я не горіння, у більшості випадків, припиняється, але може існувати гетерогенне горіння, для підтримування якого достатньо приблизно 5 % кисню.

Таким чином, при дифузійному горінні коефіцієнт надлишку повітря практично завжди більше 1. Коефіцієнт надлишку повітря можна визначити як відношення відсоткового вмісту кисню у повітрі до його відсоткового вмісту в продуктах горіння:

$$\alpha_{(\text{диф})} = \frac{21}{21 - \varphi_{\text{O}_2(\text{ПГ})}}, \quad (3.6)$$

де $\varphi_{\text{O}_2(\text{ПГ})}$ – критична концентрація кисню в зоні продуктів горіння, за якої припиняється дифузійне горіння речовини.

Для більшості органічних речовин полум'яне дифузійне горіння припиняється, якщо концентрація кисню стає менше 14 %, отже, найменший коефіцієнт надлишку повітря при дифузійному горінні за умови, що утворюються лише продукти повного згорання, становить:

$$\alpha_{(\text{диф})} = \frac{21}{21 - 14} = 3.$$

За умов пожежі в закритому просторі процес горіння, як правило, протікає за нестачі повітря, тобто відбувається неповне згорання, тоді у продуктах горіння містяться такі речовини як CO, CH₄, H₂, доокиснення яких проходить після зони реакції. Отже вміст кисню у продуктах горіння зменшується на кількість, необхідну для доокиснення горючих компонентів продуктів згорання. При цьому коефіцієнт надлишку повітря зменшується.

У процесі горіння утворюються продукти горіння.

Продукти горіння – це газоподібні, тверді та рідкі речовини, що утворюються при взаємодії окисника з горючою речовиною у процесі горіння.

Склад продуктів горіння залежить від складу горючої речовини та умов протікання реакції горіння. До продуктів горіння переходять і нейтральні домішки, що знаходилися у вихідній суміші, і та частина пального або окисника, яка не брала участі у реакції.

У процесі горіння крім продуктів повного і неповного згорання утворюються продукти термоокислювального розкладання органічних речовин внаслідок попереднього нагрівання горючих речовин. Це відбувається за рахунок передачі тепла перед факелом полум'я або у верхній частині приміщення, де знаходяться розжарені

продукти горіння. Склад продуктів термоокислювального розкладання залежить від природи горючих речовин, температури та умов контакту з окисником.

Продукти горіння можна класифікувати за декількома ознаками:

- за *агрегатним станом*: газоподібні, рідкі, тверді.

До газоподібних відносяться оксиди карбону CO та CO₂, хлористий водень HCl, ціанистий водень HCN, сірководень H₂S тощо. Рідкими продуктами горіння є вода, проміжні продукти розкладання та окиснення горючої речовини, наприклад, спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, смоли тощо. У твердому агрегатному стані знаходяться такі продукти горіння як вуглець (сажа), оксиди металів (Na₂O, CaO, Al₂O₃), оксиди деяких неметалів (P₂O₅, SiO₂). Саме тверді та рідкі продукти горіння зумовлюють непрозорість системи, що утворюється внаслідок горіння.

- за *повнотою згоряння*: продукти повного згоряння та продукти неповного згоряння.

Продукти повного або неповного згоряння утворюються залежно від умов протікання хімічних реакцій, пов'язаних з особливостями надходження повітря до зони горіння.

Продукти повного згоряння – це ті хімічні компоненти, що утворюються при повному окисненні речовини киснем (H₂O, CO₂, SO₂ і т.п.). Усі вони не здатні горіти і не підтримують горіння більшості інших речовин. При складанні рівняння реакції горіння ми вважаємо, що при горінні утворюються лише продукти повного згоряння. Але, насправді, під час пожежі, навіть за достатньо інтенсивного надходження повітря, можуть утворюватися продукти неповного згоряння (C, CO, H₂S), а також продукти термоокислювального розкладання (спирти, альдегіди, кетони та ін.). Необхідно пам'ятати, що продукти термоокислювального розкладання є найбільш токсичними, а отже, небезпечними. За статистичними даними майже 70 % всіх загиблих під час пожежі постраждали через отруєння токсичними продуктами горіння.

- за *хімічним складом*: хімічно інертні та реакційноздатні.

Хімічно інертними речовинами є, як правило, кінцеві продукти повного згоряння, які не здатні до подальших хімічних перетворень за нормальних умов або під час пожежі. Більшість продуктів горіння є хімічно інертними речовинами. Реакційноздатні компоненти можуть вступати у подальші хімічні реакції. До реакційноздатних відносяться всі продукти неповного згоряння, які можуть вступати в

реакцію доокиснення за високих температур середовища, а також деякі продукти повного згоряння, наприклад HCl , які можуть вступати в реакції обміну.

У цілому продукти згоряння утворюють колоїдну систему, що зветься димом.

Дим – дисперсна система, що складається із твердих і рідких часток (дисперсної фази), завислих у газовому дисперсійному середовищі.

Розміри дисперсної фази диму змінюються від 10^{-5} до 10^{-8} м. Частки диму, що мають малу масу і високу питому поверхню, дуже повільно осідають. Їх розміри сумірні з довжиною вільного пробігу молекул. Тому стійкості системи сприяє броунівський рух, в якому знаходяться тверді частки під дією ударів об їх поверхню молекул газу. Це зумовлює кінетичну стійкість диму.

Крім того, конденсовані частки дисперсної фази можуть набувати електричного заряду під час тертя об дисперсійне газове середовище або за рахунок адсорбції на їх поверхні іонів, що утворюються під час горіння. Внаслідок цього частки несуть на собі однойменний електричний заряд і електростатично відштовхуються одна від одної, що перешкоджає їх злипанню і коагуляції та зумовлює агрегативну стійкість диму.

Властивості диму характеризуються такими параметрами як концентрація, температура, щільність задимлення, вміст токсичних продуктів горіння та термічного розкладання.

Концентрація диму – це кількість продуктів горіння, що містяться в одиниці об'єму. У зоні задимлення концентрація продуктів горіння знаходиться в інтервалі від $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Наявність твердої фази зумовлює *непрозорість диму*. Тверді частки поглинають та розсіюють світло. Ступінь зниження прозорості залежить від концентрації, розміру та природи часток дисперсної фази. Параметром, що характеризує задимлення, є щільність задимлення.

Щільність задимлення – відношення інтенсивності світла $I_{\text{п}}$, яке пройшло крізь шар диму, до інтенсивності світла I_0 , що падає:

$$D_{\text{д}} = \frac{I_{\text{п}}}{I_0} = e^{-KG\ell_{\text{ш}}},$$

де K – коефіцієнт поглинання;
 G – вагова концентрація диму, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 $\ell_{\text{ш}}$ – товщина шару диму, м.

На практиці щільність диму визначають за проникненням променя переносного пожежного ліхтаря. Виходячи з цього, задимлення може бути:

- сильним (видимість – до 3 метрів);
- середнім (видимість – від 3 до 6 метрів);
- слабким (видимість – від 6 до 12 метрів).

Під час горіння кисень повітря витрачається, отже у газовому середовищі спостерігається *знижений вміст кисню*. Зниження концентрації кисню в повітрі, яке вдихають люди у замкненому приміщенні, нижче 21 % (навіть без токсичних газів) призводить до кисневого голодування, що перешкоджає евакуації й може призвести до загибелі людей. Гранично допустимою для людини вважають об'ємну концентрацію кисню 16 %, за якої погіршуються функції руху, м'язова координація, знижується увага. При цьому робота особового складу без індивідуальних засобів захисту органів дихання неможлива. За концентрації нижче 12 % спостерігається запаморочення, непритомність, а нижче 6 % – смерть через декілька хвилин.

Останнім часом набули широкого застосування в побуті і на підприємствах матеріали, виготовлені із пластмас, основою яких є синтетичні полімери. Під час їх горіння утворюється велика кількість токсичних сполук.

Токсичність продуктів горіння – це здатність продуктів горіння викликати отруєння людей, які знаходяться без індивідуальних засобів захисту органів дихання. Продукти горіння, що здатні викликати втрату свідомості, летальні наслідки, впливають на центральну нервову та серцево-судинну системи, відносять до отруйних задушливих речовин.

Показником токсичності диму є середньосмертельна концентрація диму LC_{50} – відношення кількості матеріалу до одиниці об'єму замкнутого простору, в якому газоподібні продукти, що утворюються при горінні матеріалу, викликають загибель 50 % піддослідних тварин протягом установленого часу впливу. *Мірою токсичного впливу* ($LC_{\tau 50}$) є добуток LC_{50} на тривалість токсичного впливу, що призводить до летальних наслідків.

Сутність методу визначення показника токсичності полягає у спалюванні досліджуваного матеріалу в камері згорання при заданій густині теплового потоку й виявленні залежності летального

ефекту газоподібних продуктів горіння від маси матеріалу, віднесеної до одиниці об'єму експозиційної камери.

Значення показника токсичності продуктів горіння застосовують для порівняльної оцінки полімерних матеріалів, а також включають у технічні умови й стандарти на оздоблювальні й теплоізоляційні матеріали. Класифікацію матеріалів за значенням показника токсичності продуктів горіння наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Класифікація матеріалів за значенням показника токсичності продуктів горіння

| Клас небезпеки | L_{50} , $г \cdot м^{-3}$, при часі експозиції, хв. | | | |
|------------------------|--------------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| | 5 | 15 | 30 | 60 |
| Надзвичайно небезпечні | до 25 | до 17 | до 13 | до 10 |
| Високонебезпечні | 25–70 | 17–50 | 13–40 | 10–30 |
| Помірно небезпечні | 70–210 | 50–150 | 40–120 | 30–90 |
| Мало небезпечні | >210 | >150 | >120 | >90 |

Так, відомо, що під час горіння органічного скла, целулоїду, деревини, вугілля утворюється токсичний продукт горіння – оксид карбону (II) CO (смертельна доза у разі дії 5–10 хв. дорівнює 0,5 %), при горінні вінілпласту, синтетичного каучуку, хлорпропенових волокон – HCl (смертельна доза – 0,3 %), фторопластів, пінополіуретану, амінопластів, капрону, целулоїду – фосген COCl₂ (смертельна доза – 0,005 %), синильна кислота HCN (смертельна доза – 0,02 %) та оксиди азоту (смертельна доза – 0,05 %), при горінні лінолеуму – сірководень H₂S (смертельна доза – 0,08 %) та сірчистий газ SO₂ (смертельна доза – 0,3 %). Причому CO та HCN за стандартом [39] відносять до отруйних газів задушення, а HCl, HF (критична доза – 0,05 %), HBr (критична доза – 0,1 %), NO₂ (критична доза – 0,025 %), SO₂ (критична доза – 0,015 %), акролеїн (критична доза – 0,003 %) та формальдегід (критична доза – 0,025 %) – до токсичних газів подразнюючої дії.

Найбільш поширеним токсичним продуктом горіння є оксид карбону (II) CO. Отруєння монооксидом карбону і недостатня кількість кисню є причиною загибелі 50–80 % людей під час пожежі. Навіть у приміщеннях, що добре вентилуються, під час пожежі визначають об'ємну частку CO від 0,5 до 5 %. Небезпека полягає в тому, що оксид карбону (II) у 200–300 разів краще за кисень реагує з гемоглобіном крові, тим самим утворюючи карбоксигемоглобін. Це призводить до

кисневого голодування та гіпоксії тканин. За граничний рівень CO приймають об'ємну частку 0,1 %, яка протягом дії 60 хвилин призводить до утворення 40 % оксигемоглобіну в крові людини. Якщо вміст карбоксигемоглобіну в крові перевищить 50 %, це може призвести до непритомності, конвульсій і навіть до летальних наслідків.

Відповідно до стандарту [39] вважають, що летальні наслідки під час пожежі виникають, у першу чергу, не внаслідок нестачі кисню, яка стабілізується близько концентрації 13 % і викликає лише асфіксію, а під дією CO та HCN, які є основними задушливими продуктами горіння і визначають необхідний час евакуації.

Підвищена температура диму обумовлена виділенням значної теплової енергії у процесі хімічного перетворення. Температура продуктів горіння безпосередньо біля осередку горіння досягає 1000 °С, але у приміщеннях температура диму може бути істотно нижчою залежно від умов газообміну. Головним фактором, що впливає на температуру диму, є надлишок повітря. За його значного збільшення температура продуктів горіння знижується за рахунок витрачання частини тепла зони реакції на нагрівання великого об'єму газового середовища. Небезпечною температурою для людей без теплового захисту є вже температура 50–60 °С, якщо повітря насичене водяною парою. Робота особового складу тривалий час за такої температури пов'язана з ризиком для життя через перегрів організму та небезпеку отримання опіків дихальних шляхів. У сухому повітрі незахищена шкіра людини за конвективної передачі тепла досить короткий час може витримати температуру 80–100 °С, межа витривалості людини у сухому повітрі відповідає температурі 120 °С, а критична температура для людей у вологому повітрі дорівнює 70 °С.

Отже, дим являє собою велику небезпеку, що зумовлено його високою температурою, токсичністю продуктів горіння, непрозорістю диму, що знижує видимість і ускладнює евакуацію людей і дії особового складу при гасінні пожежі; вмістом продуктів термоокислювального розкладання та продуктів неповного згорання, які, у свою чергу, можуть накопичуватися у закритих приміщеннях і утворювати вибухонебезпечні суміші з повітрям.

Існує декілька способів боротьби з димом, які знижують його небезпеку. До них відноситься використання розпорошених струменів води; при цьому знижується температура диму, збільшується

його вологість, відбувається нейтралізація заряджених часток, їх злипання та осаджування. Крім того, для боротьби з димом можуть використовуватися методи видалення за допомогою димососів або створення конвективних потоків за допомогою аварійної вентиляції, димових люків чи відкритих отворів.

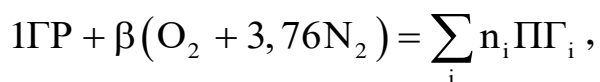
§ 3.2 Розрахунок матеріального балансу процесу горіння

Для визначення теоретичних показників матеріального балансу складають рівняння реакції горіння речовини, на основі якого розраховують стехіометричну концентрацію горючої речовини, об'єм повітря, необхідного для повного згорання горючої речовини, об'єм продуктів горіння, що утворюються за даних умов горіння.

Прогнозувати параметри процесу горіння (об'єм повітря, об'єм і склад продуктів горіння, температуру горіння) можна лише для сумішей, у яких коефіцієнт надлишку повітря є більшим за одиницю. Для багатих сумішей, тобто сумішей з нестачею окисника, такого аналізу не вдається провести через складність кінетики утворення продуктів неповного згорання.

За умови зміни концентрації компонентів реагуючої суміші змінюється швидкість хімічної реакції. Максимального значення швидкість реакції набуває за еквівалентного співвідношення компонентів, коли реакція відбувається цілком без надлишку або нестачі реагуючих речовин. Горючу суміш, склад якої відповідає рівнянню реакції горіння, називають *стехіометричною*. Такі суміші є найбільш реакційноздатними, а отже, найбільш пожежонебезпечними, бо вони легше спалахують, виділяють найбільшу кількість тепла. Тому у практичній діяльності необхідно вміти передбачати та розраховувати умови, за яких ця горюча речовина буде утворювати з повітрям найбільш небезпечні у пожежному відношенні системи.

Особливістю складання рівняння реакції горіння є те, що рівняння складають на 1 моль горючої речовини (ГР), тому можуть застосовуватися і дробові коефіцієнти. Як окисник виступає повітря, склад якого приймають ($O_2 + 3,76N_2$). Горюча речовина й повітря знаходяться у стехіометричному співвідношенні, тому вважають, що утворюються тільки продукти повного згорання (ПГ). Якісний склад продуктів горіння визначається елементним складом горючої речовини. Тоді рівняння реакції горіння набуває загального вигляду:



де n_i – число молів продуктів горіння i -го типу (ПГ_i), моль;

β – *стехіометричний коефіцієнт*, який показує число молів кисню, необхідного для повного згорання одного моля горючої речовини.

Це рівняння відображає лише вихідний і кінцевий стани системи, але не дає ніяких відомостей про хід самої реакції, про ті проміжні стадії, через які проходить цей процес. Але для практичних розрахунків достатньо розглядати саме цю сумарну реакцію, яка є узагальненим записом матеріального балансу реакції горіння.

Стехіометричний коефіцієнт β можна визначити розрахунком за формулою:

$$\beta = n_C + n_S + \frac{n_H - n_X}{4} - \frac{n_O}{2} + \frac{5n_P}{4}, \quad (3.7)$$

де $n_C, n_H, n_O, n_P, n_S, n_X$ – число атомів карбону, гідрогену, кисню, фосфору, сульфору, галогену у складі горючої речовини.

Концентрацію горючої речовини, що відповідає рівнянню реакції горіння, називають *стехіометричною*. Стехіометрична концентрація може бути визначена як у відсотках (*об'ємна* $\varphi_{\text{СТМ}}^{\circ}$), так і у грамах речовини, що міститься в одному кубічному метрі горючої суміші (*масова* $\varphi'_{\text{СТМ}}$).

Розрахунок стехіометричної концентрації здійснюють за реакцією горіння. Горюча суміш складається з одного моля горючої речовини та $\beta(1 + 3,76)$ молів повітря. Загальна кількість вихідної горючої суміші становить $(1 + 4,76\beta)$ молів. Загальне число молів горючої суміші беремо за 100 % і знаходимо відсоток горючої речовини у вихідній суміші із пропорції:

$$\begin{aligned} (1 + 4,76\beta) \text{ моль ГС} &- 100 \% ; \\ 1 \text{ моль ГР} &- \varphi_{\text{СТМ}}^{\circ} \% . \end{aligned}$$

Загальна формула для розрахунку стехіометричної концентрації в об'ємних відсотках має вигляд:

$$\varphi_{\text{СТМ}}^{\circ} = \frac{100}{1 + \beta \cdot 4,76}, \% \quad (3.8)$$

Якщо горіння відбувається у середовищі кисню, то стехіометричну концентрацію горючої речовини розраховують за формулою:

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

При розрахунку масової стехіометричної концентрації парів або газів враховують співвідношення між масою й об'ємом моля речовини. При цьому масову стехіометричну концентрацію горючих речовин можна визначити за формулою:

$$\varphi'_{\text{СТМ}} = 10\varphi_{\text{СТМ}}^{\circ} \frac{\mu_{\text{ГР}}}{V_{\mu}}, \text{Г} \cdot \text{М}^{-3}, \quad (3.9)$$

або безпосередньо з рівняння реакції горіння у повітрі:

$$\varphi'_{\text{СТМ}} = \frac{1000\mu_{\text{ГР}}}{(1 + 4,76\beta)V_{\mu}}, \text{Г} \cdot \text{М}^{-3};$$

за умови горіння у середовищі кисню:

$$\varphi'_{\text{СТМ}} = \frac{1000\mu_{\text{ГР}}}{(1 + \beta)V_{\mu}}, \text{Г} \cdot \text{М}^{-3},$$

де $\mu_{\text{ГР}}$ – молярна маса горючої речовини, кг кмоль⁻¹;

V_{μ} – об'єм одного кіломоля газу за даних умов, м³·кмоль⁻¹; розраховують за формулою:

$$V_{\mu} = 22,4 \cdot \frac{101,3 \cdot T}{273 \cdot P}. \quad (3.10)$$

За нормальних умов ($T = 273 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) $V_{\mu} = 22,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$, за стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) $V_{\mu} = 24,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Теоретичне число молів повітря та продуктів горіння при згорянні одного моля *індивідуальної речовини* можна визначити незалежно від агрегатного стану речовини із рівняння реакції горіння.

Питоме теоретичне число молів повітря, необхідне для повного згорання 1 моля горючої речовини, можна визначити як:

$$n_{\text{пов}}^{\circ} = (1 + 3,76)\beta = 4,76\beta, \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (3.11)$$

Питоме теоретичне число молів продуктів горіння дорівнює сумі молів всіх продуктів горіння у рівнянні реакції горіння:

$$n_{\text{пг}}^{\circ} = \sum_i n_{\text{пг}_i}, \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (3.12)$$

Під час горіння речовини з надлишком повітря визначають *питому дійсну кількість молів повітря та продуктів горіння*:

$$n_{\text{пов}} = n_{\text{пов}}^{\circ} \cdot \alpha, \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (3.13)$$

$$n_{\text{пг}} = n_{\text{пг}}^{\circ} + n_{\text{пов}}^{\circ} (\alpha - 1), \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (3.14)$$

Наявність надлишку повітря зумовлює наявність у продуктах горіння кисню, що не прореагував, і азоту, який перейшов із надлишком повітря. Вміст кожного компонента у продуктах горіння можна визначити за формулами:

$$\varphi_{\text{пг}_i} = 100 \frac{n_{\text{пг}_i}}{n_{\text{пг}}}, \%; \quad (3.15)$$

$$\varphi_{\text{O}_2} = 100 \frac{(\alpha - 1)\beta}{n_{\text{пг}}}, \%; \quad (3.16)$$

$$\varphi_{\text{N}_2} = 100 \frac{\alpha \cdot 3,76\beta}{n_{\text{пг}}}, \%. \quad (3.17)$$

На практиці кількість речовини вимірюють не в молях, а в м³, якщо це газ, або в кг, якщо речовина знаходиться в конденсованому стані (рідина або твердий матеріал). Отже, при розрахунках матері-

ального балансу процесу горіння необхідно враховувати агрегатний стан горючої речовини.

Якщо горюча речовина знаходиться у *газоподібному агрегатному стані*, то треба пам'ятати, що 1 кмоль газу за даних температури T і тиску P займає об'єм V_{μ} м³, який можна розрахувати за формулою (3.10). На горіння 1 кмоль горючого газу, що займає об'єм $V_{\mu}^{гр}$ м³, витрачається теоретичний об'єм повітря, рівний $n_{пов}^o V_{\mu}^{пов}$ м³. Тоді питомий (на 1 м³ горючої речовини) теоретичний об'єм повітря можна знайти із пропорції:

$$\begin{aligned} 1 \text{ кмоль ГР} &\rightarrow n_{пов}^o = 4,76\beta \text{ кмоль повітря,} \\ V_{\mu}^{гр} \text{ м}^3 \text{ ГР} &\rightarrow n_{пов}^o V_{\mu}^{пов} = 4,76\beta V_{\mu}^{пов} \text{ м}^3 \text{ повітря,} \\ 1 \text{ м}^3 \text{ ГР} &\rightarrow v_{пов}^o \text{ м}^3 \text{ повітря.} \end{aligned}$$

Питомий теоретичний об'єм повітря, необхідний для повного згорання одного кубічного метра горючого газу, дорівнює:

$$v_{пов}^o = \frac{4,76 \cdot \beta \cdot V_{\mu}^{пов}}{V_{\mu}^{гр}}, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}. \quad (3.18)$$

Якщо горюча речовина знаходиться за тих самих умов, що і повітря, то $V_{\mu}^{гр} = V_{\mu}^{пов}$. Отже за умови згорання 1 м³ газу або пари розрахунок питомих теоретичних та дійсних об'ємів співпадає з розрахунком відповідного числа молів:

$$\text{питомий теоретичний об'єм повітря: } v_{пов}^o = 4,76\beta, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}; \quad (3.19)$$

$$\text{питомий дійсний об'єм повітря: } v_{пов} = \alpha v_{пов}^o, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}. \quad (3.20)$$

Якщо горюча речовина та продукти горіння знаходяться за однакових умов, то так само можна розрахувати питомі об'єми продуктів горіння:

питомий теоретичний об'єм продуктів згорання:

$$v_{пг}^o = \sum_i n_{пг_i}^o, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}; \quad (3.21)$$

питомий дійсний об'єм продуктів згорання:

$$v_{\text{ПГ}} = v_{\text{ПГ}}^{\circ} + (\alpha - 1)v_{\text{ПОВ}}^{\circ}, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}. \quad (3.22)$$

Повні об'єми повітря і продуктів горіння визначають як добуток їх питомого об'єму на об'єм газу, що згорів.

За умови гомогенного горіння речовин, що знаходяться у *рідкому* чи *твердому агрегатному стані*, відбувається попередній перехід цих речовин до газоподібної фази. Під час горіння 1 кіломоля конденсованої горючої речовини, що важить μ кг, витрачається теоретичний об'єм повітря, рівний $n_{\text{ПОВ}}^{\circ} V_{\mu}^{\text{ПОВ}} \text{ м}^3$. Тоді *питомий теоретичний об'єм повітря*, необхідний для згорання одного кілограма горючої речовини, визначають із пропорції:

$$\begin{aligned} 1 \text{ кмоль ГР} &- n_{\text{ПОВ}}^{\circ} = 4,76\beta \text{ кмоль повітря} \\ \mu_{\text{ГР}} \text{ кг ГР} &- n_{\text{ПОВ}}^{\circ} V_{\mu}^{\text{ПОВ}} = 4,76\beta V_{\mu}^{\text{ПОВ}} \text{ м}^3 \text{ повітря,} \\ 1 \text{ кг ГР} &- v_{\text{ПОВ}}^{\circ} \text{ м}^3 \text{ повітря.} \end{aligned}$$

$$v_{\text{ПОВ}}^{\circ} = n_{\text{ПОВ}}^{\circ} \frac{V_{\mu}^{\text{ПОВ}}}{\mu_{\text{ГР}}}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.23)$$

За аналогією можна розрахувати *питомий теоретичний об'єм продуктів горіння*:

$$v_{\text{ПГ}}^{\circ} = \frac{V_{\mu}^{\text{ПГ}}}{\mu_{\text{ГР}}} \sum_i n_{\text{ПГ}}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (3.24)$$

а також *дійсні об'єми повітря та продуктів згорання* за формулами, аналогічними (3.20) та (3.22):

$$\begin{aligned} v_{\text{ПОВ}} &= \alpha \cdot v_{\text{ПОВ}}^{\circ}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}; \\ v_{\text{ПГ}} &= v_{\text{ПГ}}^{\circ} + (\alpha - 1)v_{\text{ПОВ}}^{\circ}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \end{aligned}$$

Для визначення *повних об'ємів повітря та продуктів горіння* необхідно питомі об'єми помножити на масу речовини, що згоріла.

Розрахунок матеріального балансу для *суміші газів* здійснюється аналогічно випадку індивідуального газу, з тією лише різницею, що розрахунок проводиться для кожного компонента окремо, а об'єм повітря і продуктів згоряння суміші газів визначається з урахуванням об'ємного вмісту компонентів у суміші.

Питомий теоретичний об'єм повітря, що необхідний для згоряння 1 м³ суміші горючих газів, дорівнює:

$$v_{\text{пов}_{\text{сум}}}^{\circ} = \sum_i v_{\text{пов}_i}^{\circ} \Gamma_i,$$

де $v_{\text{пов}_{\text{сум}}}^{\circ}$ – питомий теоретичний об'єм повітря, що необхідний для повного згоряння 1 м³ газової суміші;

$v_{\text{пов}_i}^{\circ}$ – питомий теоретичний об'єм повітря, що необхідний для повного згоряння *i*-го компонента суміші;

Γ_i – об'ємна частка *i*-го горючого компонента в суміші.

Якщо концентрацію компонентів виражати в об'ємних відсотках, то на підставі формул, отриманих для розрахунку кількості повітря, необхідного для згоряння 1 м³ індивідуального газу, маємо:

$$v_{\text{пов}_{\text{сум}}}^{\circ} = \sum_i \left(4,76 \beta_i \cdot \frac{\varphi_i}{100} \right) = \frac{4,76}{100} \sum_i (\beta_i \varphi_i), \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3},$$

де φ_i – відсотковий вміст *i*-го горючого компонента в газовій суміші, %;

β_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції горіння *i*-го горючого компонента суміші.

Якщо у горючому газі наявний кисень φ_{O_2} , то він вступить у реакцію горіння і потрібний для повного згоряння об'єм повітря буде меншим:

$$v_{\text{пов}_{\text{сум}}}^{\circ} = \frac{4,76}{100} \left(\sum_i (\beta_i \varphi_i) - \varphi_{\text{O}_2} \right) = \frac{\sum_i \beta_i \varphi_i - \varphi_{\text{O}_2}}{21}, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}, \quad (3.25)$$

де φ_{O_2} – відсотковий вміст кисню у вихідній суміші, %.

Для визначення об'єму та складу продуктів горіння, що утворюються при згорянні суміші газів, необхідно визначити склад і об'єми продуктів горіння кожного компонента горючої суміші згідно з рівняннями реакції горіння та з урахуванням вмісту кожного компонента в газовій суміші.

Питомий теоретичний об'єм продуктів згорання, за умови горіння суміші газів, визначають як суму питомих об'ємів продуктів горіння газової суміші за формулою:

$$v_{\text{пг сум}}^0 = \sum_i v_{\text{пг}_i}^0 r_i, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}, \quad (3.26)$$

де $r_i = \frac{\varphi_i}{100}$ – об'ємна частка i -го горючого компонента у суміші;

$v_{\text{пг}_i}^0$ – питомий теоретичний об'єм i -го продукту горіння, що утворюється при згорянні кожного горючого компонента суміші.

Негорючі компоненти переходять у продукти горіння, а наявність кисню у вихідній суміші призводить до зменшення кількості азоту із повітря в продуктах горіння.

Питомі дійсні об'єми повітря та продуктів горіння визначають за формулами:

$$v_{\text{пов сум}} = \alpha v_{\text{пов сум}}^0, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3};$$

$$v_{\text{пг сум}} = v_{\text{пг сум}}^0 + (\alpha - 1)v_{\text{пов сум}}^0, \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}.$$

При розрахунку матеріального балансу горіння *твердих і рідких складних речовин* необхідно пам'ятати, що складний конденсований матеріал – це суміш речовин у рідкому або твердому стані, що має хімічний склад, який неможливо виразити індивідуальною хімічною формулою. Це такі речовини як деревина, вугілля, торф, сланці, нафта, нафтопродукти тощо. Склад таких речовин, зазвичай, виражають масовими частками або відсотковим вмістом окремих хімічних елементів.

Для розрахунку матеріального балансу горіння конденсованих складних речовин необхідно спочатку визначити об'єми повітря і

продуктів згоряння для кожного горючого елемента матеріалу, а потім, відповідно до масового вмісту компонентів, визначити об'єми повітря і продуктів згоряння горючого матеріалу.

За відомого складу горючого матеріалу *питомий теоретичний об'єм повітря*, необхідний для згоряння 1 кг складного матеріалу, можна визначити за формулою:

$$V_{\text{пов}_{\text{скл}}}^{\circ} = \sum_i V_{\text{пов}_i}^{\circ} g_i, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1},$$

де $V_{\text{пов}_{\text{скл}}}^{\circ}$ – питомий теоретичний об'єм повітря, що необхідний для повного згоряння 1 кг матеріалу складного складу;

$V_{\text{пов}_i}^{\circ}$ – питомий теоретичний об'єм повітря, що необхідний для повного згоряння i -го горючого елемента у складі матеріалу;

$g_i = \frac{\varphi_i}{100}$ – масова частка i -го горючого елемента в складі матеріалу;

φ_i – масовий відсотковий вміст i -го горючого елемента у складі матеріалу, %.

Кисень повітря при горінні витрачається на окиснення горючих елементів матеріалу, а кисень, що міститься в самій речовині, іде на часткове окиснення цих елементів. Загальний об'єм повітря буде складатися з об'ємів повітря, необхідних для горіння кожного горючого елемента, за вирахуванням кількості повітря, що відповідає кількості кисню в речовині $v_{\text{пов(O)}}^{\circ}$. Тоді:

$$V_{\text{пов}_{\text{скл}}}^{\circ} = \sum_i V_{\text{пов}_i}^{\circ} \frac{\varphi_i}{100} - v_{\text{пов(O)}}^{\circ} \frac{\varphi_{\text{O}}}{100}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (3.27)$$

де φ_{O} – масовий відсотковий вміст кисню у складі матеріалу, %.

Питомий теоретичний об'єм повітря, необхідний для повного згоряння i -го горючого елемента у складі матеріалу, можна визначити за формулою:

$$v_{\text{пов}i}^{\circ} = 4,76\beta_i \frac{V_{\mu}}{\mu_i}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.28)$$

де β_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції горіння i -го горючого елемента у складі матеріалу;

μ_i – молярна маса i -го хімічного елемента у складі матеріалу, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$;

V_{μ} – об'єм кіломоля повітря за даних умов, $\text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$, розраховують за формулою (3.10).

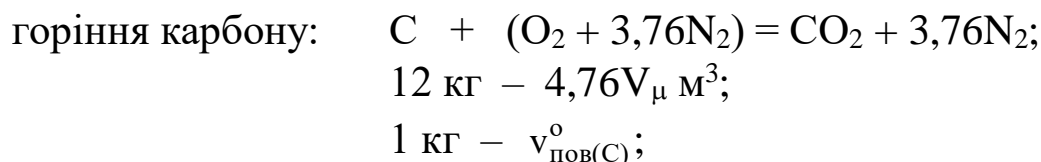
Для розрахунку $v_{\text{пов(O)}}^{\circ}$ згадаємо, що 1 кмоль кисню важить 32 кг і міститься в 4,76 кіломолях або $4,76V_{\mu}$ м^3 повітря, тоді 1 кг кисню відповідає об'єму повітря:

$$v_{\text{пов(O)}}^{\circ} = \frac{4,76V_{\mu}}{32}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.29)$$

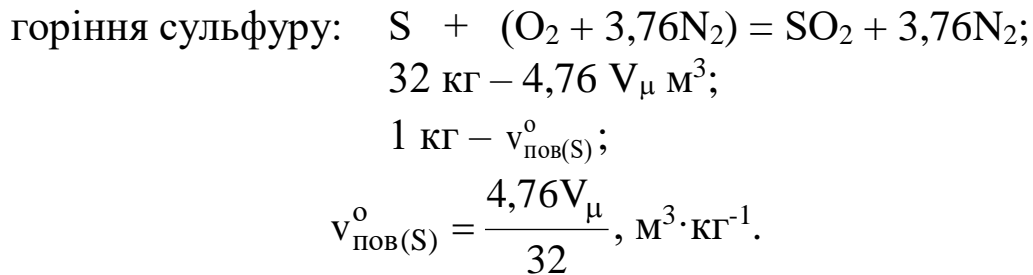
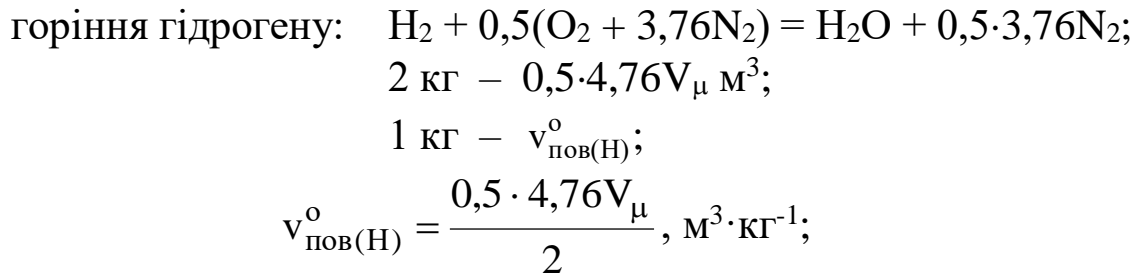
Тоді *питомий теоретичний об'єм повітря*, необхідний для повного згорання матеріалу заданого елементного складу, з урахуванням (3.27)–(3.29) можна виразити формулою:

$$v_{\text{пов}}^{\circ} = \frac{4,76V_{\mu}}{100} \left(\sum_i \frac{\varphi_i \beta_i}{\mu_i} - \frac{\varphi_{\text{O}}}{32} \right), \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.30)$$

Більшість складних речовин містять у своєму складі такі горючі елементи як карбон С, водень Н, сульфур S. Для визначення питомих об'ємів повітря, необхідних для повного згорання цих елементів, складають рівняння реакції їх горіння:



$$v_{\text{пов(C)}}^{\circ} = \frac{4,76V_{\mu}}{12}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1};$$



Отже, якщо до складу горючої речовини входять тільки карбон, гідроген, кисень та сульфур, а вихідна горюча система знаходиться за стандартних умов ($V_\mu = 24,4 \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$), то формулу (3.30) можна переписати у спрощеному вигляді:

$$v_{\text{пов}}^0 = 0,29 \left(\frac{\varphi_{\text{C}}}{3} + \varphi_{\text{H}} + \frac{\varphi_{\text{S}} - \varphi_{\text{O}}}{8} \right), \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (3.31)$$

де φ_{C} , φ_{O} , φ_{S} , φ_{H} – масові відсотки елементів у складі пального, %.

Розрахунок *питомого теоретичного об'єму продуктів згоряння* складного горючого конденсованого матеріалу проводять послідовним визначенням об'ємів продуктів згоряння кожного з хімічних елементів, а потім, відповідно до масового вмісту компонентів, визначають суму питомих об'ємів продуктів горіння кожного хімічного елемента за формулою:

$$v_{\text{пг скл}}^0 = \sum_i v_{\text{пг}i}^0 g_i, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (3.32)$$

де $g_i = \frac{\varphi_i}{100}$ – масова частка і-го елемента у складі матеріалу;

$v_{\text{пг}i}^0$ – питомий теоретичний об'єм продуктів горіння, що утворюються при згорянні і-го горючого елемента у складі матеріалу, $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$;

визначають за рівнянням реакції горіння кожного горючого елемента за формулою:

$$v_{\text{пг}i}^{\circ} = \frac{V_{\mu}^{\text{пг}}}{\mu_i} n_{\text{пг}i}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (3.33)$$

Азот надходить до зони горіння разом із повітрям, і його тим більше, чим більше необхідно для реакції кисню. Якщо в самій горючій речовині вже міститься певна кількість кисню, то кисню повітря для реакції горіння знадобиться менше. Це означає, що до зони реакції, а потім і до продуктів горіння надійде менше азоту. В повітрі на 1 кмоль кисню, що важить 32 кг, припадає 3,76 кмолів або $3,76V_{\mu} \text{ м}^3$ азоту, тоді наявність 1 кг кисню зменшує об'єм азоту в продуктах горіння на величину:

$$v_{\text{пг}(\text{N}_2)}^{\circ} = \frac{3,76V_{\mu}}{32}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Крім того, у складі горючого матеріалу можуть міститися нітроген та волога, які при горінні з конденсованого стану переходять у газоподібні продукти згорання. Об'єм 1 кг азоту і пари води, що переходять до продуктів згорання, можна визначити за формулами:

$$v_{\text{пг}(\text{N}_2)}^{\circ} = \frac{V_{\mu}}{28}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}; \quad v_{\text{пг}(\text{H}_2\text{O})}^{\circ} = \frac{V_{\mu}}{18}, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Питомі та повні об'єми повітря і продуктів горіння визначаються так само, як і для суміші газів, тільки замість об'єму горючої суміші враховують масу конденсованої речовини $m_{\text{гр}}$, що згоріла.

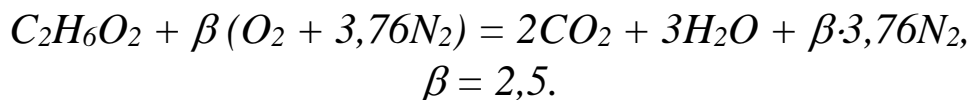
Теоретичний розрахунок матеріального балансу процесу горіння має велике практичне значення. Він дозволяє визначити необхідну витрату повітря для повного згорання певної кількості горючих матеріалів, об'єм і склад продуктів горіння, температуру горіння і температуру вибуху, максимальний тиск вибуху, температуру пожежі, інтенсивність газообміну та інші параметри, що необхідні для аналітичного прогнозування розвитку пожежі за різних умов.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Визначити об'єми повітря і продуктів горіння, що утворюються за умови згорання 1 молю етиленгліколю $C_2H_6O_2$, якщо горіння здійснювалось із надлишком повітря $\alpha = 1,8$ за стандартних умов.

Розв'язання

1. Складаємо рівняння реакції горіння:



2. Розраховуємо питоме теоретичне число молів повітря і продуктів горіння за формулами (3.11) і (3.12):

$$n_{нов}^0 = 4,76 \cdot 2,5 = 11,9 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$n_{n_2}^0 = 2 + 3 + 2,5 \cdot 3,76 = 14,4 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

3. Розраховуємо питоме дійсне число молів повітря і продуктів горіння за формулами (3.13) і (3.14):

$$n_{нов} = 1,8 \cdot 11,9 = 21,4 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$n_{n_2} = 14,4 + (1,8 - 1) \cdot 11,9 = 23,9 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

4. Розраховуємо питомі дійсні об'єми повітря і продуктів горіння за формулами (3.23) і (3.24) з урахуванням, що молярна маса етиленгліколю дорівнює $62 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$, а молярний об'єм за стандартних умов дорівнює $24,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$:

$$v_{нов} = 21,4 \frac{24,4}{62} = 8,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1};$$

$$v_{n_2} = 23,9 \frac{24,4}{62} = 9,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Висновок: під час горіння етиленгліколю за даних умов витрачається $8,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ повітря та утворюється $9,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ продуктів горіння.

Задача 2. Розрахувати матеріальний баланс горіння 5 кг дизельного палива такого складу: С – 83 %, Н – 15 %, S – 1 %, N – 1 %, якщо горіння відбувалося за нормальних умов з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 1,4$.

Розв'язання

1. Розраховуємо питомий теоретичний об'єм повітря, необхідний для згорання 1 кг дизельного палива, за формулою (3.31), з урахуванням, що за нормальних умов $V_{\mu} = 22,4 \text{ м}^3$:

$$v_{\text{нов}}^o = \frac{4,76 \cdot 22,4}{4 \cdot 100} \left(\frac{83}{3} + 15 - \frac{0-1}{8} \right) = 11,4 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

2. Розраховуємо питомий теоретичний об'єм продуктів горіння з урахуванням складу речовини за формулою (3.32). Для зручності складаємо таблицю.

| Елемент | Масова частка | Об'єм продукту згорання, $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ | | | |
|---------|---------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| | | CO_2 | H_2O | SO_2 | N_2 |
| C | 0,83 | $0,83 \cdot \frac{22,4 \cdot 1}{12}$ | | | $0,83 \cdot \frac{22,4 \cdot 3,76}{12}$ |
| H | 0,15 | | $0,15 \cdot \frac{22,4}{2}$ | | $0,15 \cdot \frac{22,4 \cdot 3,76}{2}$ |
| S | 0,01 | | | $0,01 \cdot \frac{22,4}{32}$ | $0,01 \cdot \frac{22,4 \cdot 3,76}{32}$ |
| N | 0,01 | | | | $0,01 \cdot \frac{22,4}{28}$ |
| Всього | 1,00 | 1,55 | 1,68 | 0,007 | 9,0 |

$$v_{\text{нз}} = 1,55 + 1,68 + 0,007 + 9,0 = 12,2 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

3. Розраховуємо питомий дійсний об'єм повітря з урахуванням коефіцієнта надлишку повітря:

$$v_{\text{нов}} = 1,4 \cdot 11,4 = 16 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

4. Розраховуємо питомий дійсний об'єм продуктів горіння з урахуванням надлишку повітря:

$$v_{\text{нз}} = 12,2 + (1,4 - 1)11,4 = 16,8 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

5. Розраховуємо повні дійсні об'єми повітря та продуктів горіння з урахуванням маси горючої речовини:

$$V_{нов} = 16 \cdot 5 = 80 \text{ м}^3;$$
$$V_{n2} = 16,8 \cdot 5 = 84 \text{ м}^3.$$

Висновок: під час горіння 5 кг дизельного палива заданого складу з коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha = 1,4$ витрачається 80 м^3 повітря та утворюється 84 м^3 продуктівгоріння за нормальних умов.

Питання для самостійної перевірки знань

1. Які основні закони використовують при складанні матеріального балансу процесу горіння?
2. У чому полягають особливості складання рівнянь реакції горіння речовин у повітрі?
3. Який молекулярний склад повітря?
4. У чому полягає різниця між теоретичною, дійсною, питомою та повною кількістю повітря та продуктів горіння?
5. У чому полягає зміст понять “стехіометрична суміш”, “стехіометрична концентрація”, “стехіометричний коефіцієнт”?
6. Як впливає надлишок повітря на процес горіння?
7. Як розраховують коефіцієнт надлишку повітря для кінетичного та дифузійного горіння?
8. Як класифікують продукти горіння?
9. Які причини утворення продуктів неповного згоряння?
10. Чим обумовлена небезпека диму?
11. Які критичні параметри диму визначають його небезпеку?
12. Що розуміють під мірою токсичного впливу диму?
13. Які існують способи зниження задимленості?
14. У чому полягають особливості розрахунку матеріального балансу процесу горіння складних матеріалів?
15. У чому полягає практичне значення складання матеріального балансу процесу горіння?

ГЛАВА 4. ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Літературні джерела: 1, 8, 9, 12, 15, 16, 18, 20, 30, 32-36, 64, 69, 70, 76, 87, 91, 93.

Записуючи рівняння хімічних реакцій, ми враховували тільки матеріальний баланс горіння, тобто співвідношення між кількістю речовин, що вступають у реакцію, і кількістю речовин, що утворюються під час горіння. При цьому ми не цікавилися енергетичними характеристиками реакції, кількістю теплової енергії, що виділяється (або поглинається) при вступі в реакцію деякої кількості вихідних речовин. Але тепловий ефект є винятково важливою характеристикою процесу, оскільки саме це тепло створює найбільший вплив на навколишнє середовище під час пожежі, визначає пожежну небезпеку речовин і всі параметри розвитку пожежі, пов'язаної з горінням цих речовин.

Енергетичний баланс – це рівновага між кількістю енергії у системі до та після зміни її енергетичного стану внаслідок протікання певних хімічних або фізичних процесів. У процесі складання енергетичного балансу необхідно звертати увагу на перехід одного виду енергії в інший, на зміну агрегатного стану речовин внаслідок виділення або поглинання тепла, на теплові ефекти хімічних реакцій.

Енергетичний баланс процесу горіння відображає закон збереження енергії під час протікання хімічного перетворення і показує, що загальний запас енергії речовин, які реагують, дорівнює сумі енергії продуктів реакції і теплового ефекту реакції, за умов, що тиск і температура або об'єм і температура в системі не змінювалися.

Тепловий баланс процесу горіння складають за даними матеріального балансу, теплових ефектів хімічних реакцій і фізичних перетворень з урахуванням надходження теплоти ззовні та втратами її з продуктами горіння.

§ 4.1 Тепловий ефект хімічної реакції

Під *тепловим ефектом реакції* розуміють кількість теплоти, що виділяється чи поглинається системою під час протікання в ній незворотної хімічної реакції (хімічна енергія перетворюється у теплоту), яка супроводжується зміною в системі або внутрішньої енергії (за умов сталості температури й об'єму системи), або ентальпії (за умов сталості температури і тиску системи).

Перехід системи з вихідного стану у кінцевий проходить через утворення активних молекули, тобто початковій системі для виникнення хімічної реакції необхідно надати деяку кількість енергії – енергію активації $E_{\text{акт}}$.

Між енергетичними характеристиками хімічної реакції – тепловим ефектом і енергіями активації прямої і зворотної реакцій – існує просте співвідношення, яке наочно можна відобразити у вигляді схеми, на якій подано потенційну енергію атомів, що беруть участь у реакції, як функцію так званої “координати реакції”, що характеризує взаємне просторове положення атомів.

На рис. 4.1 показано перехід системи з початкового у кінцевий стан, пов’язаний з подоланням потенційного бар’єра – енергії $E_{\text{акт}}$ для прямої реакції й $E'_{\text{акт}}$ – для зворотної.

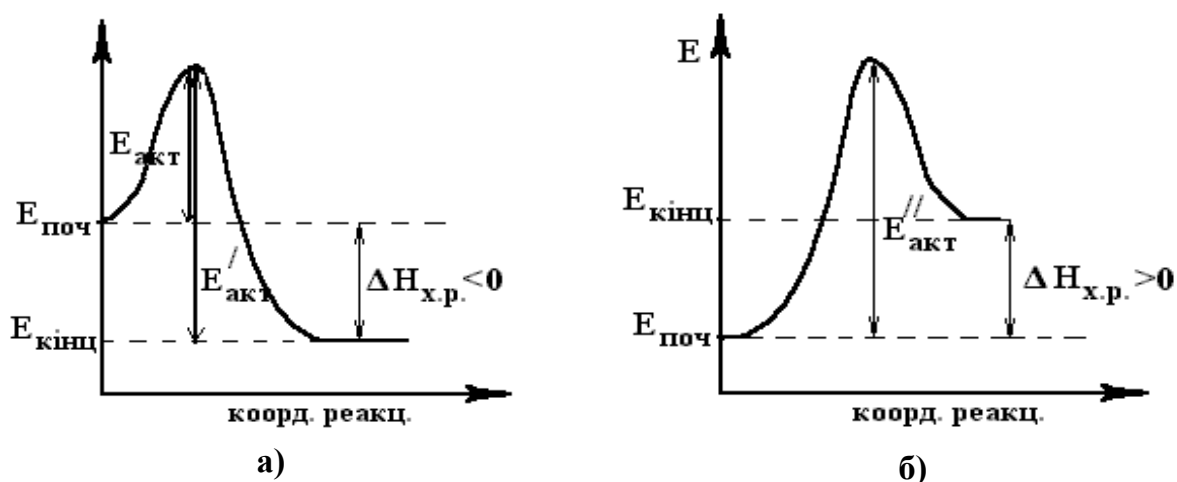


Рисунок 4.1 – Зміна внутрішньої енергії системи в ході протікання хімічної реакції: а) екзотермічної; б) ендотермічної

Початковий і кінцевий рівні енергії відрізняються між собою на величину теплоти реакції $Q_{\text{хр}}$:

$$E_{\text{кін}} - E_{\text{поч}} = Q_{\text{хр}}$$

У тих випадках, коли енергія системи після реакції зменшується (рис. 4.1, а), говорять про від’ємний тепловий ефект хімічної реакції, тобто реакція супроводжується виділенням тепла і є *екзотермічною*. Якщо енергія кінцевих продуктів більша, ніж вихідних компонентів (рис. 4.1, б), то тепловий ефект реакції вважають додатним, тобто реакція може протікати тільки за умови підводу (дода-

вання) тепла в систему; така реакція є *ендотермічною*. $E''_{\text{акт}}$ – енергія активації ендотермічної реакції.

За міру енергії приймають величину внутрішньої енергії U або ентальпію H системи.

Внутрішня енергія системи – це загальний запас енергії, сума кінетичної енергії її часток та потенційної енергії їх взаємодії, зокрема енергія хімічних зв'язків.

Ентальпія – це внутрішня енергія системи, в якій відбувається робота розширення за умов сталого тиску.

Зв'язок між внутрішньою енергією та ентальпією системи дає перший закон термодинаміки:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (4.1)$$

або, з урахуванням рівняння стану ідеального газу $P\Delta V = \Delta nRT$:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (4.2)$$

де Δn – різниця між числом молів продуктів реакції і вихідних речовин.

Внутрішня енергія та ентальпія системи не мають нуля або точки відліку, оскільки не можна систему привести у стан, коли вона не матиме енергії. Тому для визначення енергетики хімічної реакції достатньо знайти зміну енергії (ΔH , ΔU) під час реакції.

Для визначення теплоти реакції застосуємо диференціальний запис першого закону термодинаміки, отже, тепло, що виділилося в системі, дорівнює:

$$-dQ = dU + PdV = dH - VdP. \quad (4.3)$$

Якщо горіння відбувається за постійного тиску, тобто $dP = 0$, *теплота реакції* дорівнює різниці повних ентальпій системи в початковому і кінцевому стані:

$$Q_p = - \int dH = - \Delta H. \quad (4.4)$$

Якщо ж реакція відбувається у закритому об'ємі чи, як при вибуху, коли продукти горіння не встигають розширитися через мит-

тєве перетворення і об'єм системи залишається незмінним, то $dV = 0$ і теплота реакції виражається як:

$$Q_v = - \int dU = - \Delta U. \quad (4.5)$$

Розрахунок значно спрощується, якщо ввести поняття “абсолютна” внутрішня енергія і “абсолютна” ентальпія, але при їх введенні необхідно умовитися відносно початку шкали відліку енергії. У розрахунках термодинамічних величин як нульовий рівень беруть початковий рівень енергії самої молекули даної речовини, і приріст внутрішньої енергії й ентальпії обчислюють за різних температур стосовно цього рівня.

Оскільки в розглянутому процесі приріст тепла є повним термодинамічним диференціалом, то теплота реакції не залежить від шляху, по якому йде процес, а тільки від початкового і кінцевого станів системи. В узагальненому вигляді термохімічні закономірності виражені *законом Гесса*: тепловий ефект хімічної реакції, яка протікає за постійного тиску або постійного об'єму, не залежить від кількості проміжних стадій, а визначається лише вихідним і кінцевим енергетичним станом системи. Отже, тепловий ефект реакції істотно залежить від того, в якому стані знаходиться речовина, наприклад, вода – у вигляді пари чи рідини, вуглець – у вигляді графіту чи алмазу (тобто від кристалічної структури) і т.п.

Для розрахунку абсолютної ентальпії речовин зручно користуватися стандартною теплотою утворення сполуки із простих речовин, яку визначають у калориметричній бомбі [31].

Стандартна теплота утворення речовини ΔH_f° – теплота реакції, в якій утвориться один моль речовини зі складових його елементів, що знаходяться за стандартних умов ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К).

Стандартна теплота утворення простої речовини приймається рівною нулю. Слід розрізняти поняття “стандартні умови” і “стандартний стан речовини” за тиску 101,3 кПа та будь-якої постійної температури. Значення стандартних теплот утворення багатьох складних речовин наведені в різноманітній довідниковій літературі. У тих випадках, коли теплоту утворення не вказано, її можна розрахувати. Для оцінки стандартної теплоти утворення речовини у газоподібному стані користуються значеннями енергій розриву хімічних зв'язків між атомами даної речовини.

Енергія розриву хімічного зв'язку (енергія зв'язку) – енергія, яку потрібно затратити, щоб відокремити один від одного (розвести на велику відстань) два атоми (чи дві групи атомів), з'єднані цим зв'язком. Енергія зв'язку залежить від типу атомів, їх валентності, кратності зв'язку, наявності взаємної спряженості зв'язків.

Стандартну теплоту утворення речовини розраховують за адитивними внесками різних зв'язків за формулою:

$$\Delta H_f^0 = \sum_i \Delta(\Delta H_f^0)_i n_i, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \quad (4.6)$$

де n_i – число зв'язків i -го типу в молекулі;

$\Delta(\Delta H_f^0)_i$ – адитивний внесок зв'язку i -го типу в ентальпію молекули, кДж·моль⁻¹.

Індекс f відповідає скороченню англійського слова *formation* – утворення. Чисельні значення $\Delta(\Delta H_f^0)$ представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Адитивні внески зв'язків різних типів при розрахунку стандартної теплоти утворення речовини [33, 34]

| Тип зв'язку | Адитивний внесок зв'язку i -го типу, $\Delta(\Delta H_f^0)$, кДж·моль ⁻¹ |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| C – C | 19,645 |
| C = C | 115,767 |
| C \cdots C (полуторний зв'язок) | 29,04 |
| C \cdots C (ароматичний зв'язок) | 22,483 |
| C – H | -19,703 |
| C – O | -49,866 |
| C = O | -134,19 |
| C – N ⁵ | -21,186 |
| C – N ³ | 41,869 |
| O – H | -123,681 |
| O – N ⁵ | 45,763 |
| O = N ⁵ | -3,684 |
| H – N ³ | -5,904 |

Стандартну теплоту реакції розраховують виходячи з наслідків закону Гесса: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між стандартними теплотами утворення продуктів реакції і вихідних речовин.

Нехай в умовах постійного тиску прореагувала вихідна суміш, що містить $n_{\text{поч}}$ молів вихідних речовин $A_{\text{поч}}$, що привело до утворення $n_{\text{кін}}$ молів продуктів реакції $A_{\text{кін}}$ відповідно до реакції

$$\sum n_{\text{поч}} A_{\text{поч}} = \sum n_{\text{кін}} A_{\text{кін}} + Q_{\text{хр}},$$

де $n_{\text{поч}}$ – число молів початкових (вихідних) речовин $A_{\text{поч}}$;
 $n_{\text{кін}}$ – число молів кінцевих продуктів реакції $A_{\text{кін}}$;
 $Q_{\text{хр}}$ – тепловий ефект реакції.

Повна ентальпія системи дорівнює сумі тепловмісту всіх її компонентів, отже тепловий ефект розглянутої реакції дорівнює:

$$Q_{\text{хр}} = - (\sum n_{\text{кін}} \Delta H_{\text{f } A_{\text{кін}}}^{\circ} - \sum n_{\text{поч}} \Delta H_{\text{f } A_{\text{поч}}}^{\circ}), \quad (4.7)$$

де $\Delta H_{\text{f } A_{\text{поч}}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{f } A_{\text{кін}}}^{\circ}$ – молярні стандартні ентальпії утворення вихідних речовин і продуктів реакції.

Щоб розрахувати теплоту реакції, яка проходить за умов, що відрізняються від стандартних, потрібно знайти зміну тепловмісту системи при переході до інших значень P і T .

Залежність ентальпії від температури виражається *законом Кірхгофа*:

$$H(T) = H_{\text{ст}}^{\circ} + \int_{T_{\text{ст}}}^T c_p(T) dT, \quad (4.8)$$

де $H_{\text{ст}}^{\circ}$ – теплота реакції, що відбувається за стандартних умов;
 $c_p(T)$ – теплоємність системи за сталого тиску як функція температури.

Враховуючи рівняння (4.7) і (4.8), теплота реакції, що протікає за температури T , дорівнює:

$$Q_{\text{хр}} = -\Delta H_{\text{ст}}^{\circ} - \left(\sum n_{\text{кін}} \int_{T_{\text{ст}}}^T c_{p_{\text{кін}}}(T) dT - \sum n_{\text{поч}} \int_{T_{\text{ст}}}^T c_{p_{\text{поч}}}(T) dT \right). \quad (4.9)$$

Однак, часто при наближених розрахунках теплоти реакції теплоємність можна вважати величиною, що не залежить від температури і рівною деякому середньому її значенню в інтервалі температур від $T_{ст}$ до T .

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_{ст}}^T c_p(T) dT}{T - T_{ст}}, \quad (4.10)$$

$$\int_{T_{ст}}^T c_p(T) dT = \bar{c}_p (T - T_{ст}), \quad (4.11)$$

де \bar{c}_p – середня теплоємність у заданому інтервалі температур.

Тоді тепловий ефект реакції, що протікає за постійного тиску і температури T , можна виразити рівнянням:

$$Q_{xp} = -\Delta H_{ст}^o - \left(\sum n_{кін} \bar{c}_{p\ кін} - \sum n_{поч} \bar{c}_{p\ поч} \right) (T - T_{ст}). \quad (4.12)$$

Якщо $c_{p\ кін} > c_{p\ поч}$, то тепловий ефект реакції за температури T більше, ніж за стандартних умов.

На рис. 4.2 відображено зміну теплоти реакції, повних ентальпій вихідної (початкової) системи $H_{вих}$ і кінцевих продуктів реакції $H_{кін}$ залежно від температури.

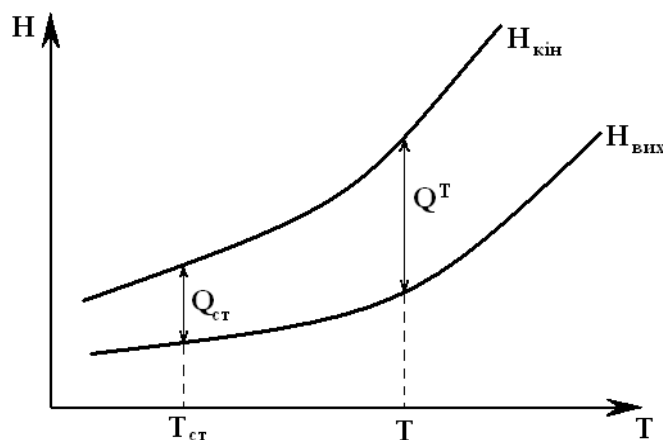


Рисунок 4.2 – Залежність теплового ефекту реакції, повних ентальпій вихідної системи $H_{вих}$ і кінцевих продуктів реакції $H_{кін}$ від температури

§ 4.2 Теплота згорання. Види теплоти згорання

Процес горіння є самовільним, тобто під час горіння система переходить у більш стійкий стан, що відповідає зменшенню внутрішньої енергії системи, яка йде на виконання корисної роботи хімічної реакції. Корисна робота визначається за допомогою *термодинамічних потенціалів Гіббса* ΔG (за умови сталих тиску та температури) або *Гельмгольца* ΔF (за умови сталих об'єму та температури):

$$G = H - T\Delta S; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

де T – абсолютна температура системи;

ΔS – ентропія системи.

Можливості протікання самовільного процесу в системі відповідає умова зменшення термодинамічних потенціалів, тобто:

$$\Delta G_{p, T} < 0, \quad \Delta F_{v, T} < 0.$$

Під час горіння ентропія системи зростає $\Delta S > 0$, через те що, як правило, число молів системи збільшується $\Delta n > 0$, а температура зростає. За цих умов значення термодинамічних потенціалів ΔG і ΔF мають від'ємні значення лише у випадках, коли відповідно $\Delta H < 0$ і $\Delta U < 0$. Отже, процеси горіння є екзотермічними, тобто йдуть із виділенням тепла. Молекулярна енергетика процесу горіння пояснює, звідки береться ця енергія, від виділення якої залежить все інше: нагрівання газу до температури горіння, поява в ньому активних центрів, підвищення тиску при вибуху і т.п.

Реакції горіння майже завжди протікають за постійного тиску (виключення – процес вибуху), отже, їх тепловий ефект визначають за зміною саме ентальпії системи.

Теплотою згорання називають кількість теплоти, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості горючої речовини з утворенням продуктів повного згорання, за умов, що початкові та кінцеві продукти знаходяться за стандартних умов.

Для розрахунку теплового ефекту реакції горіння або *стандартної теплоти згорання* використовують стандартну теплоту утворення речовин:

$$\Delta H_{\text{гор}}^{\circ} = \sum_i n_{\text{пр}i} \Delta H_{\text{ф пр}i}^{\circ} - \sum n_{\text{гс}} \Delta H_{\text{ф гс}}^{\circ}, \quad (4.13)$$

де $\Delta H_{\text{гор}}^{\circ}$ – стандартна теплота згоряння, кДж·моль⁻¹;

$\Delta H_{\text{ф пр}i}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{ф гс}}^{\circ}$ – стандартні теплоти утворення і-го продукту згоряння та компонентів горючої суміші відповідно, кДж·моль⁻¹;

$n_{\text{пр}i}$ – число молів і-го продукту згоряння;

$n_{\text{гс}}$ – число молів компонентів горючої суміші.

Оскільки реакцію горіння складають на 1 моль горючої речовини, а горюча суміш містить крім горючої речовини також кисень і азот, стандартна теплота утворення яких дорівнює нулю, тепловий ефект реакції горіння (4.13) можна записати у вигляді:

$$\Delta H_{\text{гор}}^{\circ} = \sum_i n_{\text{пр}i} \Delta H_{\text{ф пр}i}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{ф гр}}^{\circ}. \quad (4.14)$$

Залежно від одиниці вимірювання кількості горючої речовини розрізняють такі теплоти згоряння: *молярну* (або *стандартну*) Q (кДж·моль⁻¹) – кількість теплоти, що виділяється при повному згорянні одного моля горючої речовини, *масову* Q' (кДж·кг⁻¹) – при повному згорянні одного кілограма горючої речовини та *об'ємну* Q'' (кДж·м⁻³) – при повному згорянні одного кубічного метра горючої речовини.

Залежно від агрегатного стану води, яка утворилася у процесі горіння і знаходиться у продуктах горіння, розрізняють *вищу* Q_v або *нижчу* Q_n теплоту згоряння.

Вищою теплотою згоряння називають кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості горючої речовини за умови, що горюча суміш і продукти горіння знаходяться за стандартних умов, а вода в продуктах горіння перебуває у сконденсованому (рідкому) стані.

Нижчою теплотою згоряння речовини називають кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості горючої речовини за умови, що горюча суміш і продукти горіння знаходяться за стандартних умов, а вода, яка міститься у продуктах горіння, знаходиться у газоподібному стані.

Схематично різницю між нижчою та вищою теплотою згорання зображено на рис. 4.3.

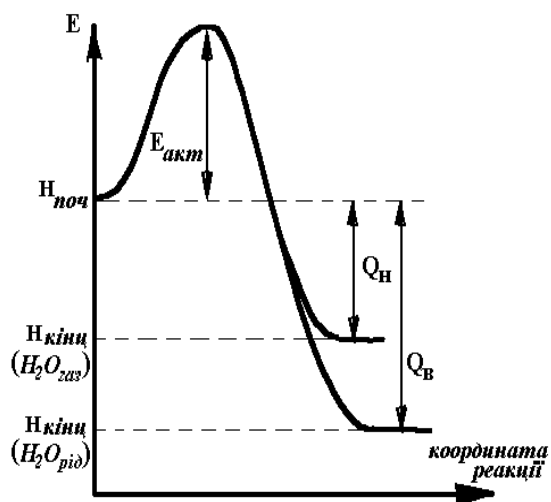


Рисунок 4.3 – Тепловий ефект реакції горіння у разі утворення води у газоподібному або рідкому стані

Теплота згорання речовини визначається її будовою і складом, тобто наявністю та кількістю горючих елементів, насамперед карбону, сульфуру, гідрогену, а також кисню та негорючих компонентів. Нижча теплота згорання, крім того, залежить від вмісту в горючій речовині води у вигляді вологи матеріалу. Під час пожежі конденсації пари води, яка утворилася внаслідок горіння, не відбувається, тому в розрахунках параметрів пожежної небезпеки використовують саме нижчу теплоту згорання.

З урахуванням чинників, що впливають на теплоту згорання речовини, таких як хімічний недопал, вологість матеріалу, втрати на теплове випромінювання, визначають *практичну* або *робочу теплоту згорання* матеріалу Q_H^p , яка завжди є меншою за нижчу теплоту згорання. За збільшення вмісту вологи в речовині кількість енергії, витрачена на її випаровування, збільшується, а практична теплота згорання зменшується.

Теплота згорання є найважливішим параметром пожежної небезпеки речовин та матеріалів. За теплотою згорання можна визначити *горючість* речовини. Експериментально доведено, що речовини є негорючими, якщо вони не відносяться до вибухонебезпечних та їх нижча теплота згорання є меншою за $1830 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}$ для газів та пари рідин або $2100 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ для твердих горючих матеріалів [34].

Вища теплота згорання відрізняється від нижчої на величину теплоти $Q_{\text{конд}}$, що виділяється при конденсації води, яка міститься у продуктах горіння:

$$Q_B - Q_H = Q_{\text{конд}}; \quad (4.15)$$

$$Q_{\text{конд}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{вип}}, \quad (4.16)$$

де $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – число молів води у продуктах згорання;

$\Delta H_{\text{вип}}$ – молярна теплота випаровування води, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Теплоту згорання використовують для розрахунку такого параметра пожежної небезпеки як пожежна навантага, яка є кількісною характеристикою теплового впливу пожежі на будівельні конструкції.

Під *пожежною навантагою* розуміють кількість теплоти, що може виділитися при згоранні речовин та матеріалів з одного квадратного метра поверхні підлоги приміщення або технологічної ділянки.

Пожежну навантагу визначають як суму добутків мас всіх горючих матеріалів на їх нижчу теплоту згорання, віднесену до одиниці поверхні підлоги або ділянки, і розраховують за формулою:

$$P = \frac{\sum_i m_i Q'_{Hi}}{S_{\text{підл}}}, \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.17)$$

Теплоту згорання також використовують при розрахунку таких характеристик пожежної небезпеки речовин як температура горіння, температура вибуху, максимальний тиск вибуху, нижня концентраційна межа поширення полум'я та інші параметри.

Для визначення питомої теплоти згорання можна застосовувати експериментальні методи, що базуються на спалюванні певної кількості горючої речовини в калориметрі й визначенні теплової енергії, що при цьому виділилася. Проте це потребує складного лабораторного обладнання. Більш простими способами визначення теплоти згорання є використання розрахункових методик.

Молярну теплоту згорання індивідуальної речовини розраховують, використовуючи термохімічну систему знаків для теплоти згорання, згідно із законом Гесса (4.13):

$$Q_{\text{гор}} = |\Delta H_{\text{гор}}|, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$Q_{\text{гор}} = \left| \sum_i \Delta H_{f_{\text{шт}_i}}^{\circ} \cdot n_{\text{шт}_i} - \Delta H_{f_{\text{Гр}}}^{\circ} \right|, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4.18)$$

Перерахування молярної теплоти згорання (вищої та нижчої) $Q_{\text{гор}}$ у масову $Q'_{\text{гор}}$ проводять за формулою:

$$Q'_{\text{гор}} = \frac{Q_{\text{гор}} \cdot 1000}{\mu_{\text{гр}}}, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (4.19)$$

де $\mu_{\text{гр}}$ – молярна маса горючої речовини, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Для речовин у газоподібному стані для перерахування молярної теплоти згоряння $Q_{\text{гор}}$ в об'ємну $Q''_{\text{гор}}$ використовують формулу:

$$Q''_{\text{гор}} = \frac{Q_{\text{гор}} \cdot 1000}{V_{\mu}}, \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (4.20)$$

де V_{μ} – молярний об'єм газу за даних умов, $\text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Теплота згоряння *газових сумішей* обумовлена складом суміші і теплою згоряння кожного горючого компонента; розраховують за формулою:

$$Q''_{\text{н(в) сум}} = \sum_i Q''_{\text{н(в) i}} \frac{\varphi_i}{100}, \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (4.21)$$

де $Q''_{\text{гор i}}$ – об'ємна теплота згоряння (нижча або вища) i -го горючого компонента суміші, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-3}$;

φ_i – об'ємна концентрація i -го горючого компонента у газовій суміші, %.

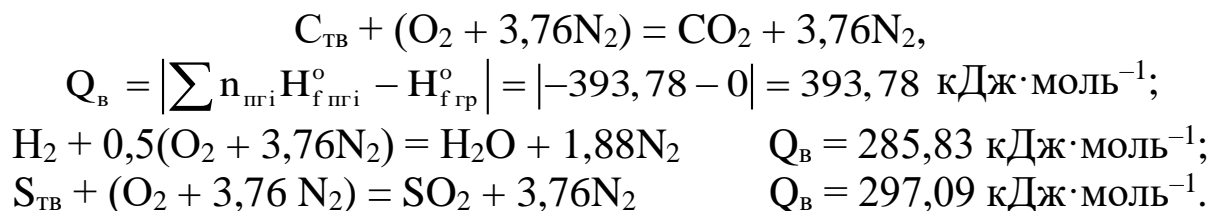
Для *складних конденсованих горючих речовин* із невизначеною структурою або для тих, що являють собою суміш хімічних сполук, теплоту згоряння можна визначити із наступних міркувань. Більшість органічних матеріалів у своєму складі містять горючі хімічні елементи – карбон, гідроген і сульфур. Отже, теплота згоряння складної речовини буде залежати від наявності і відсоткового вмісту цих елементів:

$$Q'_{\text{скл}} = \sum Q'_i \cdot g_i, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1},$$

де Q'_i – масова теплота згоряння i -го горючого елемента в складі речовини, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$;

g_i – масова частка i -го горючого елемента у складі речовини.

Визначимо стандартну теплоту згоряння карбону, гідрогену і сульфуру за рівнянням (4.18), враховуючи, що теплота утворення простих речовин дорівнює нулю:



Перераховуємо молярні теплоти згоряння елементів у масові за формулою (4.19):

$$Q'_{\text{В}}(C) = \frac{1000 \cdot 393,08}{12} = 32760 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1};$$

$$Q'_{\text{В}}(H) = \frac{1000 \cdot 285,83}{2} = 142910 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1};$$

$$Q'_{\text{В}}(S) = \frac{1000 \cdot 297,09}{32} = 9280 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Отже, вищу теплоту згоряння складної речовини, виходячи з її складу, можна визначити за формулою:

$$Q'_{\text{В}} = 327,6\varphi_C + 1429,1\varphi_H + 92,8\varphi_S, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1},$$

де φ_C , φ_H , φ_S – масовий відсотковий вміст карбону, гідрогену, сульфуру в горючому матеріалі відповідно, %.

Проте ця формула не враховує впливу на вищу теплоту згоряння наявності в горючій речовині елементів кисню і нітрогену. Більш точні результати дає *формула Менделєєва*:

$$Q'_{\text{В}} = 339,4\varphi_C + 1256,8\varphi_H + 108,9(\varphi_S - \varphi_O - \varphi_N), \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (4.22)$$

Проте вища теплота згоряння не враховує поправки на тепло, що витрачається на випаровування води, яка міститься в горючому матеріалі як волога (W , мас. %), а також води, що утворюється під час горіння.

Кількість води, що переходить у продукти реакції під час згоряння речовин, становить $(W + 0,5 \cdot 18\varphi_H)$ % від маси палива. Теплота

випаровування 1 кг води за стандартних умов дорівнює 2250 кДж, а на нагрівання 1 кг води від стандартної температури 25 °С до температури кипіння 100 °С витрачається теплота $4,18 \cdot 75 = 313$ кДж; отже загальна кількість теплоти, що витрачається на нагрівання та випаровування води, яка утворюється при згорянні палива, дорівнює:

$$Q'_{\text{конд}} = g_{\text{H}_2\text{O}}(\Delta H_{\text{вип}} + \Delta H_{\text{нагр}}) = \\ = \frac{9\varphi_{\text{H}} + W}{100} \cdot 2560 = 25,6(9\varphi_{\text{H}} + W) \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1},$$

де $g_{\text{H}_2\text{O}}$ – масова частка води, що переходить у продукти згорання. Тоді питома масова нижча теплота згорання дорівнює:

$$Q'_{\text{H}} = Q'_{\text{в}} - Q'_{\text{конд}}; \\ Q'_{\text{H}} = 339,4\varphi_{\text{C}} + 1256,8\varphi_{\text{H}} + 108,9(\varphi_{\text{S}} - \varphi_{\text{O}} - \varphi_{\text{N}}) - \\ - 25,6(9\varphi_{\text{H}} + W), \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (4.23)$$

де φ_{C} , φ_{H} , φ_{S} , φ_{O} , φ_{N} , W – масовий відсотковий вміст відповідно карбону, гідрогену, сульфуру, кисню, нітрогену та вологи в горючій речовині.

Формулу Менделєєва можна використовувати для розрахунку теплоти згорання як індивідуальних речовин, так і речовин складного хімічного складу.

При урахуванні хімічного недопалу, вологості матеріалу, втрати на теплове випромінювання, визначають *практичну* або *робочу теплоту згорання* матеріалу $Q_{\text{роб}}$. Теплоти згорання деяких найбільш поширених складних речовин визначені експериментально і зведені в довідниковій літературі.

§ 4.3 Температура горіння речовин

Розглянуті теплові ефекти відносяться до реакцій, які відбуваються за умов, що реагенти і продукти реакції знаходяться за однакової температури. Під час горіння виділяється значна кількість теплової енергії, отже такі реакції зазвичай супроводжуються сильним розігріванням системи (виключення складають реакції ланцюгового спалахування), процеси протікають з різкою зміною температури.

Теплота, що виділяється, частково переходить у внутрішню енергію продуктів згорання, а частково витрачається на випромінювання із зони горіння і попередню підготовку (активацію) речовин, що реагують. Маючи величину теплоти згорання, можна розрахувати ступінь розігрівання газу, в якому відбувається реакція горіння.

Рівняння *теплого балансу* під час горіння одиниці кількості речовини пального має вигляд:

$$Q_{\text{гор}} - Q_{\text{нед}} = Q_{\text{нагр}_{\text{пг}}} + Q_{\text{твт}}, \quad (4.24)$$

де $Q_{\text{гор}}$ – теплота, що виділяється внаслідок горіння речовини;

$Q_{\text{нед}}$ – кількість теплоти, що не реалізовано в зоні горіння внаслідок хімічного або фізичного недопалу.

Хімічний недопал можливий у випадку нестачі окисника; фізичний недопал означає, що з якихось причин не сталось необхідного для реакції контакту між горючою речовиною і окисником.

$Q_{\text{нагр}_{\text{пг}}}$ – кількість теплоти, яка витрачається на нагрівання продуктів горіння в зоні реакції;

$Q_{\text{твт}}$ – кількість теплоти, що втрачається із зони горіння в навколишнє середовище внаслідок випромінювання і теплопровідності.

Температура, до якої нагріваються продукти горіння в зоні реакції, називається *температурою горіння*. Тоді теплоту, що витрачається на нагрівання продуктів горіння, можна виразити рівнянням:

$$Q_{\text{нагр}_{\text{пг}}} = \overline{c_{\text{р}_{\text{пг}}}} n_{\text{пг}} (T_{\text{гор}} - T_{\text{поч}}), \quad (4.25)$$

де $\overline{c_{\text{р}_{\text{пг}}}}$ – середня теплоємність продуктів горіння за сталого тиску;

$n_{\text{пг}}$ – число молів продуктів горіння;

$T_{\text{гор}}$, $T_{\text{поч}}$ – температура горіння та початкова температура продуктів горіння відповідно.

Виходячи з рівнянь (4.24) і (4.25), можна виразити температуру горіння у загальному вигляді:

$$T_{\text{гор}} = T_{\text{поч}} + \frac{Q_{\text{гор}} - Q_{\text{нед}} - Q_{\text{твт}}}{\overline{c_{\text{р}_{\text{пг}}}} n_{\text{пг}}}. \quad (4.26)$$

4.3.1 Види температури горіння

Залежно від умов, в яких протікає процес горіння, розрізняють калориметричну, теоретичну, адіабатичну та дійсну температури горіння.

Під *калориметричною температурою горіння* розуміють температуру, до якої нагріваються продукти горіння в зоні реакції, якщо дотримано наступних умов:

- 1) вихідна горюча суміш знаходиться за стандартних умов (початкова температура – 298 К, тиск – 101,3 кПа);
- 2) відбувається горіння вихідної суміші стехіометричного складу ($\alpha = 1$) без недопалу з утворенням продуктів повного згоряння;
- 3) у процесі утворення продуктів горіння не відбувається їх термічна дисоціація;
- 4) немає тепловтрат від системи у навколишнє середовище (адіабатичні умови).

Отже, згідно рівняння теплового балансу вся теплота, що виділилася у процесі реакції, іде на нагрівання продуктів горіння; при цьому вода у продуктах горіння залишається в газоподібному стані, а отже, в розрахунках потрібно використовувати нижчу теплоту згоряння.

Визначимо чому дорівнює калориметрична температура горіння. Будемо вважати, що система повністю теплоізольована, тиск і температура в суміші продуктів згоряння розподілені рівномірно, хімічна рівновага, а також рівновага енергії цілком установилися і, нарешті, що газоподібні компоненти вихідної й кінцевої системи поведуться як ідеальні гази. Початковий стан горючої суміші передбачається заданим. При горінні в цій суміші протікають реакції, що приводять її у стан рівноваги. У цьому випадку стан системи цілком визначається законом збереження речовини, законом збереження енергії та законом діючих мас.

Тепловий ефект реакції при $P = \text{const}$, в якій реагенти і продукти реакції знаходяться за різних температур, визначається тільки початковим і кінцевим значеннями повної ентальпії системи і не залежить від характеру зміни стану системи. Тоді перехід системи із початкового стану в кінцевий доцільно подати на діаграмі “ентальпія H – температура T ” (рис. 4.4).

Нехай вихідні реагенти горючої суміші мали початкову температуру $T_{ст}$ (точка a), а продукти реакції горіння нагрілися до $T_{гор}$ (точка d). Процес $a-b$ пов'язаний з хімічною реакцією окиснення; при цьому продукти горіння також мають температуру $T_{ст}$ (точка b), процес $b-d$ пов'язаний зі зміною температури продуктів реакції від $T_{ст}$ до $T_{гор}$. Якщо відсутній теплообмін між системою і навколишнім середовищем (тепло із системи не витрачається), то з термодинаміки відомо, що процес відбувається за адіабатичних умов, а зміна ентальпії системи при цьому дорівнює нулю, тобто:

$$\Delta H = \sum_i n_{пг_i} H_{пг_i}^{T_{гор}} - \sum_i n_{гс} H_{гс}^{T_{ст}} = 0.$$

Ця умова відповідає процесу $a-d$. Тоді, виражаючи залежність ентальпії від температури через середні теплоємності за законом Кірхгофа $H(T) = H_{ст} + \bar{c}_p(T - T_{ст})$ і враховуючи, що повна ентальпія системи за стандартних умов дорівнює сумі стандартних теплот утворення компонентів системи, можна записати:

$$\sum_i n_{пг_i} \Delta H_{f_{пг_i}}^o + \sum_i n_{пг_i} \bar{c}_{p_{пг_i}} (T_{гор} - T_{ст}) - \sum_i n_{гс} \Delta H_{f_{гс}}^o = 0;$$

$$\left(\sum_i n_{пг_i} \Delta H_{f_{пг_i}}^o - \sum_i n_{гс} \Delta H_{f_{гс}}^o \right) + \sum_i n_{пг_i} \bar{c}_{p_{пг_i}} (T_{гор} - T_{ст}) = 0.$$

де $n_{пг_i}$ – число молів i -го продукту горіння, що утворюється при згорянні 1 моля горючої речовини;

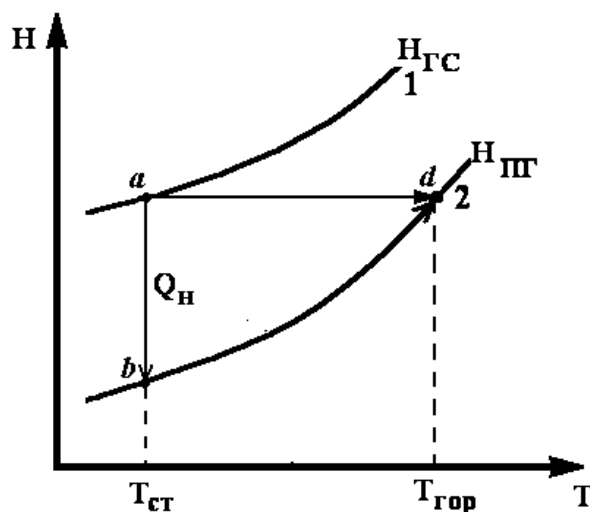


Рисунок 4.4 – Залежність від температури ентальпії вихідної горючої суміші стехіометричного складу (крива 1) і продуктів повного згорання (крива 2):

a – вихідна горюча суміш, яка знаходиться за стандартних умов;

b – продукти повного згорання, які знаходяться за стандартних умов;

d – продукти повного згорання, які знаходяться за температури горіння $T_{гор,кал}$

$n_{\text{ГС}}$ – число молів компонентів горючої суміші;

$\Delta H_{\text{f}_{\text{ПГ}_i}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{f}_{\text{ГС}}}^{\circ}$ – стандартні теплоти утворення i -го продукту згоряння та компонентів горючої суміші, відповідно, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$c_{\text{р}_{\text{ПГ}_i}}$ – середня молярна теплоємність i -го продукту горіння в інтервалі температур від $T_{\text{ст}}$ до $T_{\text{гор}}$ за умов сталого тиску.

Припускаючи, що вода у продуктах горіння знаходиться у вигляді пари, вираз у дужках являє собою нижчу теплоту згоряння $Q_{\text{Н}}$:

$$\left(\sum_i n_{\text{ПГ}_i} \Delta H_{\text{f}_{\text{ПГ}_i}}^{\circ} - \sum n_{\text{ГС}} \Delta H_{\text{f}}^{\circ} \right) = Q_{\text{Н}}.$$

Отже калориметрична температура горіння дорівнює:

$$T_{\text{гор}_{\text{кал}}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{Н}}}{\sum_i n_{\text{ПГ}_i} c_{\text{р}_{\text{ПГ}_i}}}. \quad (4.27)$$

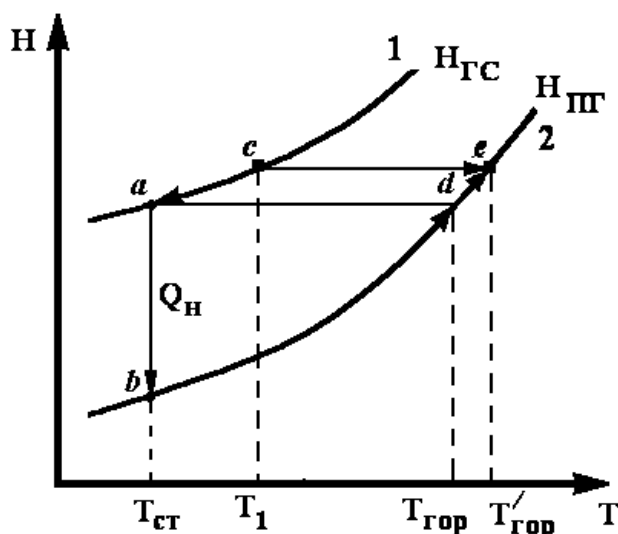


Рисунок 4.5 – Залежність від температури ентальпії вихідної горючої суміші стехіометричного складу (крива 1) і продуктів повного згоряння (крива 2):

a – вихідна горюча суміш, яка знаходиться за стандартних умов; b – продукти горіння, які знаходяться за стандартних умов; c – вихідна горюча суміш, яка знаходиться за температури T_1 ; e – продукти повного згоряння, які нагріваються до температури горіння $T'_{\text{гор}}$

Температура згоряння може бути збільшена при збагаченні повітря киснем за рахунок зменшення тепловтрат на нагрівання інертного азоту, який не бере участі у хімічній реакції, а також при попередньому нагріванні вихідних реагентів. Вплив попереднього нагрівання вихідної горючої суміші видно на діаграмі “ентальпія H – температура T ”, рис. 4.5.

Нехай вихідні реагенти горючої суміші мали початкову температуру T_1 (точка c), а продукти реакції горіння нагрілися до $T'_{\text{гор}}$ (точка e). Умова постійності ентальпії відповідає процесу c – e .

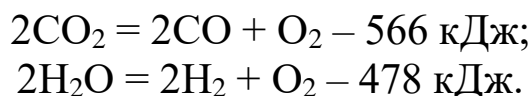
Тоді тепловий баланс можна записати у вигляді:

$$\sum_i n_{\text{пг}i} \Delta H_{\text{фпг}i}^{\circ} + \sum_i n_{\text{пг}i} \overline{c_{\text{рпг}i}} (T'_{\text{гор}} - T_{\text{ст}}) - \sum n_{\text{гс}} \Delta H_{\text{фгс}}^{\circ} - \sum n_{\text{гс}} \overline{c_{\text{ргс}}} (T_1 - T_{\text{ст}}) = 0.$$

Виразимо з останнього рівняння температуру горіння:

$$T'_{\text{гор}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{н}} + \sum n_{\text{гс}} \overline{c_{\text{ргс}}} (T_1 - T_{\text{ст}})}{\sum_i n_{\text{пг}i} \overline{c_{\text{рпг}i}}}. \quad (4.28)$$

Розглянутий наближений розрахунок температури горіння приводить до її завищення, тому що не враховує характеру хімічної рівноваги за високих температур. Якщо температура горіння достатньо висока, то продукти, що утворюються у процесі реакції, зокрема молекули води, вуглекислого газу й інші продукти горіння, можуть розкладатися на елементи, з яких вони утворені (дисоціювати), з витратою значної кількості тепла. Наприклад:



Якщо продукти реакції у своєму складі мають реакційноздатні компоненти, то повна ентальпія продуктів горіння буде дещо більшою. На рис. 4.6 вона відображена пунктирною кривою 3.

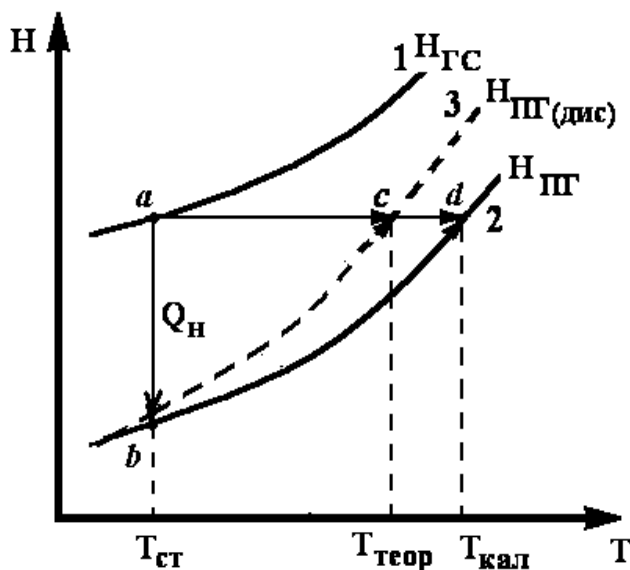


Рисунок 4.6 – Залежність від температури ентальпії вихідної горючої суміші стехіометричного складу (крива 1), продуктів повного згорання (крива 2) і продуктів реакції, що містять продукти дисоціації (крива 3):

a – вихідна горюча суміш, яка знаходиться за стандартних умов;

b – продукти горіння, які знаходяться за стандартних умов;

c – суміш продуктів дисоціації й горіння, які нагріваються до теоретичної температури горіння $T_{\text{теор}}$;

d – продукти повного згорання, які знаходяться за калориметричної температури горіння $T_{\text{кал}}$.

Наближений розрахунок стає тим більш неточним, чим вище температура горіння і нижче тиск, тобто чим більш сприятливі умови для сильної дисоціації продуктів горіння. Так, при горінні в кисні вуглеводнів чи інших висококалорійних палив температура горіння виявляється дуже високою, і розрахунок за формулою (4.27) призводить до великих помилок. Практично дисоціацію продуктів горіння необхідно враховувати за температур вище 1700 °С.

За умови відсутності тепловтрат у навколишнє середовище та з урахуванням частки тепла, що витрачається на дисоціацію продуктів горіння, ступінь нагрятості продуктів горіння буде характеризуватися *теоретичною температурою горіння*:

$$T_{\text{гор теор}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{н}} - Q_{\text{дис}}}{\sum_i n_{\text{пг}_i} c_{\text{рпг}_i}}. \quad (4.29)$$

Як відомо, горіння може відбуватися з надлишком чи нестачею повітря. Урахування нерівноважності складу вихідної суміші, за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем, приводить до одержання *адіабатичної температури горіння*. Початкові температура та тиск горючої суміші є стандартними.

Крива залежності ентальпії від температури для суміші продуктів горіння з реакційноздатними компонентами (за умови нестачі повітря – продукти неповної реакції та надлишок горючої речовини, а за нестачі горючої речовини – реакційноздатний кисень надлишкового повітря) лежить вище відповідної кривої для продуктів повного згоряння (крива 3 на рис. 4.7). Крім того, тепловий ефект незавершеної реакції є меншим, ніж теплота повного згоряння.

Вираз для теплового ефекту реакції повинен враховувати ступінь завершеності реакції. Нехай вихідна суміш, що має температуру $T_{\text{ст}}$, містить n° молів вихідних речовин: n°_i молів горючих речовин A_i і n°_N молів інертних у хімічному відношенні речовин, які не беруть участі у хімічній реакції. Виразимо матеріальний і тепловий баланси реакції через кількість однієї з горючих речовин, що прореагували, наприклад A_1 . Взаємодія кожного моля речовини A_1 супроводжується виділенням теплоти хімічної реакції $Q_{\text{н}}$. Загальна кількість теплоти, що виділяється при реакції, витрачається на розігріван-

ня системи від стандартної температури до температури горіння і пропорційна кількості речовини, що прореагувала.

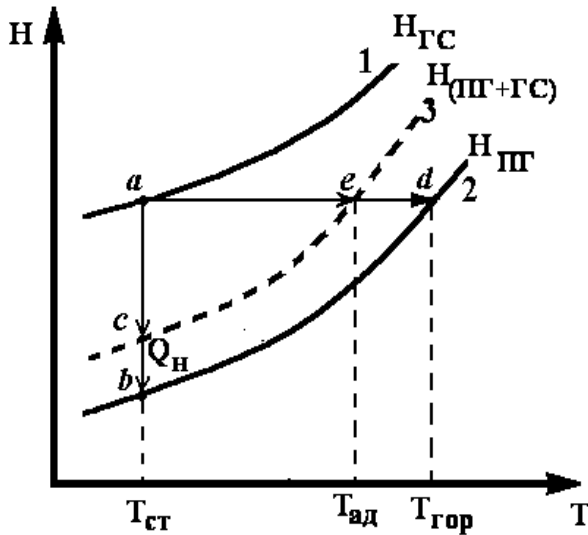


Рисунок 4.7 – Залежність від температури ентальпії вихідної горючої суміші не стехіометричного складу (крива 1), продуктів повного згорання (крива 2) і продуктів реакції, які містять надлишок вихідного компонента (крива 3):
a – вихідна горюча суміш, яка знаходиться за стандартних умов;
b – продукти горіння, які знаходяться за стандартних умов;
c – продукти реакції, які містять надлишок вихідного компонента, за стандартних умов;
d – продукти повного згорання, які знаходяться за температури горіння $T_{гор\,кал}$;
e – продукти реакції, які містять надлишок вихідного компонента, за температури горіння $T_{го}$

Якщо речовина A_1 знаходиться в надлишку, то вона не повністю витрачається, а в хімічну реакцію вступає $(n_1^0 - n_1)$ молів (n_1 – число молів речовини A_1 , які не беруть участі у хімічному перетворенні і переходять у продукти реакції). Тоді:

$$T_{гор\,ад} = T_{ст} + \frac{Q_H(n_1^0 - n_1)}{n^0 c_p}, \quad (4.30)$$

де $n^0 = \sum n_i^0 + \sum n_N^0$ – число молів речовин у системі;

$$c_p = \frac{\sum c_{p_i} n_i^0 + \sum c_{p_N} n_N^0}{n^0} \text{ – середня молярна теплоємність системи за сталого тиску;}$$

ми за сталого тиску;

c_{p_i} , c_{p_N} – середні теплоємності i -ї горючої речовини і N -ї інертної в хімічному відношенні речовини в інтервалі температур від $T_{ст}$ до $T_{гор}$.

Якщо речовина A_1 знаходиться в нестачі, то $n_1 = 0$, речовина повністю витрачається в хімічному перетворенні. Якщо горить індивідуальна горюча речовина, то $n_1^0 = 1$, а $n^0 = n_{ПГ}$:

$$T_{\text{Гор}_{\text{ад}}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{н}}}{n_{\text{пг}} c_{\text{р}}}. \quad (4.31)$$

Дійсна температура горіння – це температура, до якої нагріваються продукти горіння в зоні реакції за реальних умов; при цьому враховується, що горіння може відбуватися з надлишком або нестачею повітря, з недопалом горючої речовини, значними тепловтратами у навколишнє середовище, а початкові умови, за яких знаходиться горюча суміш, можуть відрізнятися від стандартних. Відповідно до (4.26) дійсну температуру горіння можна виразити рівнянням:

$$T_{\text{Гор}_{\text{дійсн}}} = T_{\text{поч}} + \frac{Q_{\text{гор}} - Q_{\text{нед}} - Q_{\text{твт}}}{n_{\text{пг}} c_{\text{р}_{\text{пг}}}}. \quad (4.32)$$

Дійсна температура горіння є завжди нижчою, ніж адіабатична, але вона завжди визначається калориметричною температурою горіння й умовами тепловтрат.

Фактори, що впливають на температуру горіння

Температура горіння, як і інші параметри пожежної небезпеки, може змінюватися залежно від виду горючої речовини, складу горючої суміші та умов, в яких знаходиться горюча суміш. Чим більшу теплотворну здатність має горюча речовина, тим більше теплоти виділяється у процесі горіння, а отже, тим більшою буде температура горіння.

Якщо склад горючої суміші є стехіометричним, то в системі немає надлишку компонента, який не бере участі в хімічному перетворенні, отже тепло не витрачається на нагрівання надлишкових речовин і температура горіння є максимальною. Якщо в систему додавати негорючі домішки або система характеризується надлишком окисника чи горючої речовини, які, у свою чергу, є інертними у хімічному відношенні речовинами, то тепло, що виділяється в ході реакції, витрачається додатково на нагрівання компонентів, які не беруть участі у протіканні хімічної реакції, а температура горіння зменшується. Якщо горіння відбувається в атмосфері чистого кисню, а не в повітрі, то розігрівання продуктів реакції значно збільшується.

Чим більша початкова температура вихідної системи, тим більшою буде температура горіння. Чим більший початковий тиск у

горючій системі, тим менше відбувається процес дисоціації продуктів горіння, а отже, більшою буде температура горіння.

Температуру горіння парогазових сумішей широко використовують для оцінки пожежної небезпеки речовин, розрахунку потужності теплового потоку від факела полум'я. Крім того, від температури горіння матеріалів залежить така важлива характеристика як температура пожежі в огороженні.

4.3.2 Визначення температури горіння

Експериментальне визначення максимальної температури горіння для більшості горючих речовин становить значні труднощі, що обумовлено необхідністю проведення експерименту в системі, яка знаходиться у стані хімічного перетворення за підвищених температур, малою леткістю багатьох пожежонебезпечних речовин, а також їх токсичністю, корозійними властивостями, термічною нестабільністю, підвищеною реакційною здатністю та ін. Крім того, при застосуванні найбільш зручних методів температурних вимірів – термопарних – показання термопар можуть сильно спотворюватися внаслідок радіаційного теплообміну з навколишніми більш холодними чи більш гарячими поверхнями (наприклад, стінками посудини), а також за рахунок каталітичної активності металевих поверхонь (особливо сильно це явище позначається при використанні платинових термопар).

Однак теорія дозволяє з достатньою точністю розраховувати адіабатичну температуру горіння, ґрунтуючись тільки на знанні структурної формули речовини і складу вихідної горючої суміші. При цьому виходять з того, що за швидкого згоряння газо- і пароповітряних сумішей розвиваються високі температури. Велика швидкість реакцій за цих умов призводить до того, що система до моменту закінчення горіння практично приходить у стан хімічної рівноваги; при цьому тепловтрати у навколишнє середовище, як правило, достатньо малі.

Для того щоб розрахувати температуру горіння, потрібно спільно вирішити рівняння хімічної термодинаміки і рівняння збереження енергії (умова рівності вихідної повної ентальпії її кінцевому значенню). Практично розрахунок можна проводити двома способами: 1) за ентальпією продуктів горіння та 2) з використанням залежності теплоємності продуктів горіння від їх температури.

Визначення температури горіння з використанням ентальпії продуктів горіння методом лінійної інтерполяції

За вихідним складом реагуючої горючої суміші з рівнянь рівноваги і збереження числа атомів визначають рівноважний склад продуктів горіння. Потім, задавшись деяким значенням температури T , підраховують повну ентальпію системи за цієї температури:

$$Q_{\text{пг}}^T = \sum_i n_{\text{пг}i} H_{\text{пг}i}^T. \quad (4.33)$$

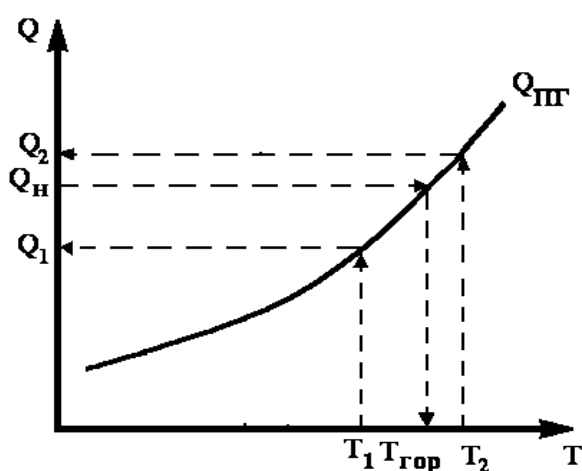


Рисунок 4.8 – Залежність ентальпії продуктів горіння від температури

Такий розрахунок проводять для декількох температур, так що можна побудувати криву залежності тепловмісту продуктів горіння від температури (рис. 4.8).

Значення температури, за якої тепловміст продуктів горіння дорівнює початковому, і є шуканою адиабатичною температурою горіння, яку можна розрахувати за методом лінійної інтерполяції:

$$T_{\text{ад}} = T_1 + \frac{(T_2 - T_1) \cdot (Q_{\text{н}} - Q_{\text{пг}}^{T_1})}{(Q_{\text{пг}}^{T_2} - Q_{\text{пг}}^{T_1})}. \quad (4.34)$$

Визначення температури горіння з використанням теплоємності продуктів горіння

Розрахунок температури горіння для речовин індивідуального і складного складу може бути проведений з використанням залежності теплоємності продуктів горіння від їх температури.

Для визначення адиабатичної температури горіння використовують рівняння (4.27), що враховує взаємозв'язок теплового ефекту реакції горіння, кількості й теплоємності продуктів згорання:

$$T_{\text{гор}} = \frac{Q_{\text{H}}}{\sum_i n_{\text{III}i} c_{p\text{III}i}} + T_{\text{ст}}, \text{ К.}$$

У свою чергу, середня теплоємність продуктів згорання залежить від їх температури за емпіричним рівнянням:

$$c_p = a + bT_{\text{сер}} = a + b \frac{T_{\text{гор}} + T_{\text{ст}}}{2}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, (4.35)$$

де a, b – константи для i -го продукту згорання (табл. 4.2);

$T_{\text{сер}}$ – середня температура i -го продукту згорання в інтервалі температур від $T_{\text{ст}}$ до $T_{\text{гор}}$, К.

Таблиця 4.2 – Стандартна теплота утворення та теплоємності деяких продуктів горіння [32, 33]

| Речовина | Теплота утворення, кДж·моль ⁻¹ | Теплоємність молярна c_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | Коефіцієнти рівняння $c_p = a + bT$ | | | |
|------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| | | | Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | | Дж·м ⁻³ ·К ⁻¹ | |
| | | | a | $b \cdot 10^3$ | a | $b \cdot 10^3$ |
| Повітря | 0,00 | | 28,62 | 4,08 | 1331,718 | 90,625 |
| O ₂ | 0,00 | 29,36 | 31,46 | 3,39 | 1449,586 | 75,669 |
| N ₂ | 0,00 | 29,10 | 27,87 | 4,27 | 1301,031 | 95,312 |
| NO | 90,37 | 29,83 | 29,58 | 3,85 | 1371,780 | 85,937 |
| CO | -110,5 | 29,15 | 28,41 | 4,10 | 1322,876 | 91,517 |
| CO ₂ | -393,78 | 37,13 | 44,14 | 9,04 | 2090,861 | 201,785 |
| C (графіт) | 0,00 | 8,53 | 17,15 | 4,27 | – | – |
| H ₂ O (газ) | -241,84 | 33,56 | 30,00 | 10,71 | 1481,839 | 239,062 |
| H ₂ O (рід) | -285,84 | 75,31 | – | – | – | – |
| HF | -268,61 | 29,16 | 27,70 | 2,93 | 1275,606 | 65,401 |
| HCl | -92,30 | 29,16 | 26,53 | 4,60 | 1245,602 | 102,678 |
| HBr | -35,98 | 29,16 | 26,15 | 5,86 | 1245,409 | 130,803 |
| HJ | 25,94 | 29,16 | 26,32 | 5,94 | 1325,406 | 252,23 |
| SO ₂ | -296,90 | 39,87 | 42,55 | 12,55 | 2066,597 | 280,133 |
| SO ₃ | -395,20 | 50,63 | 57,32 | 26,86 | 3095,179 | 299,782 |
| H ₂ S | -20,15 | 33,93 | 29,37 | 15,40 | 1516,139 | 343,753 |
| NH ₃ | -46,19 | 36,65 | 29,80 | 26,48 | 1669,503 | 568,754 |

Перетворимо вираз у правій частині рівняння:

$$a + b \frac{T_{\text{гор}} + T_{\text{ст}}}{2} = \left(a + \frac{bT_{\text{ст}}}{2} \right) + \frac{b}{2} T_{\text{гор}} = a' + b' T_{\text{гор}}.$$

Позначимо $\sum_i a'_i n_{\text{пг}i} = a_{\text{сум}}$; $\sum_i b'_i n_{\text{пг}i} = b_{\text{сум}}$. Тоді:

$$T_{\text{гор}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{н}}}{a_{\text{сум}} + b_{\text{сум}} T_{\text{гор}}}, \text{ К.} \quad (4.36)$$

Рівняння (4.36) є квадратичним щодо температури горіння, і його розв'язання дає значення адіабатичної температури горіння:

$$T_{\text{горад}} = \frac{(b_{\text{сум}} T_{\text{ст}} - a_{\text{сум}}) + \sqrt{(a_{\text{сум}} - b_{\text{сум}} T_{\text{ст}})^2 + 4b_{\text{сум}}(Q_{\text{н}} + a_{\text{сум}} T_{\text{ст}})}}{2b_{\text{сум}}}, \text{ К.} \quad (4.37)$$

Для орієнтовних розрахунків приймають, що $T_{\text{гор}} - T_{\text{ст}} = t_{\text{гор}}$, тоді рівняння (4.36) можна записати у вигляді:

$$b_{\text{сум}} t_{\text{гор}}^2 + a_{\text{сум}} t_{\text{гор}} - Q_{\text{н}} = 0. \quad (4.38)$$

Розв'язуючи останнє рівняння, одержуємо вираз для температури горіння:

$$t_{\text{ад}} = \frac{-a_{\text{сум}} + \sqrt{a_{\text{сум}}^2 + 4b_{\text{сум}} Q_{\text{н}}}}{2b_{\text{сум}}}, \text{ } ^\circ\text{C.} \quad (4.39)$$

§ 4.4 Температура вибуху

Якщо горіння виникає в заздалегідь утвореній газовій суміші, що складається з горючого газу й окисника, то воно класифікується як кінетичне, внаслідок того, що швидкість процесу залежить від кінетики відповідної реакції горіння. Внаслідок горіння утворюються гарячі продукти згорання і відбувається їх теплове розширення. Якщо горіння відбувається в замкненому об'ємі або з великою швидкістю, то воно супроводжується підвищенням тиску. Процеси горіння заздалегідь змішаних газів називаються вибуховими.

Вибух – це швидке екзотермічне згоряння, що супроводжується різким виділенням значної кількості енергії й утворенням стиснутих газів, здатних виконувати роботу.

Кінетичне горіння газоповітряної або пароповітряної суміші протікає з такою великою швидкістю, що горюча суміш встигає згоріти ще до теплового розширення продуктів реакції. Отже можна вважати, що процес горіння під час вибуху є адіабатним та ізохорним, тобто без тепловтрат у навколишнє середовище і за постійного об'єму. Внаслідок цього продукти горіння нагріваються у дві стадії: внаслідок тепловиділення хімічної реакції й адіабатичного стиснення.

Згідно із першим законом термодинаміки, теплота, що виділилася в системі, дорівнює: $dQ = dU + PdV = dH - VdP$, або за сталого об'єму, коли $dV = 0$, теплота реакції виражається як:

$$Q_v = - \int dU = - \Delta U. \quad (4.40)$$

Отже, якщо реакція проводиться за постійного об'єму в адіабатно ізольованій посудині, то прирощення теплоти є вже не диференціалом ентальпії, а диференціалом внутрішньої енергії системи. Прирощення внутрішньої енергії можна визначити за рівнянням:

$$dU = dH - VdP. \quad (4.41)$$

З урахуванням (4.40), (4.41) та рівняння стану ідеального газу $PV = nRT$, перепишемо цей вираз:

$$-Q_v = -Q_p - \Delta nRT_o \quad \text{або} \quad Q_{\text{виб}} = Q_n + \Delta nRT_o, \quad (4.42)$$

де Q_p – теплота реакції за сталого тиску;

Q_v – теплота реакції за сталого об'єму;

$Q_{\text{виб}}$ – теплота, що виділяється під час вибуху;

Q_n – нижча теплота згоряння горючої речовини;

$R = 8,3 \cdot 10^{-3}$ кДж·моль⁻¹·К⁻¹ – універсальна газова стала;

T_o – початкова температура вихідної суміші, К;

Δn – різниця між числом молів продуктів горіння $n_{\text{пр}}$ та вихідної горючої суміші $n_{\text{гс}}$.

Розрахунок максимальної температури вибуху проводять за рівнянням реакції горіння із використанням значень внутрішньої енергії системи. При цьому приймають наступні припущення:

- відбувається адіабатичне горіння суміші за постійного об'єму;
- горіння протікає за стехіометричного співвідношення горючої речовини та повітря ($\alpha = 1$);
- згоряння речовини відбувається без температурної дисоціації продуктів горіння.

Користуючись поняттям “абсолютна” внутрішня енергія системи, основним рівнянням для знаходження температури вибуху є рівняння енергетичного балансу, що для горіння за сталого об'єму має наступний вигляд:

$$\sum n_{\text{гс}} U_{\text{гс}}^{\text{T}_{\text{ст}}} = \sum_i n_{\text{пгi}} U_{\text{пгi}}^{\text{T}_{\text{виб}}} . \quad (4.43)$$

Ліва частина рівняння виражає абсолютну внутрішню енергію вихідної горючої суміші за початкової температури $T_{\text{ст}}$, а права – внутрішню енергію суміші продуктів горіння за температури вибуху $T_{\text{виб}}$.

У цьому випадку всі отримані формули для температури горіння (відповідно до (4.12) та (4.32)) не зміняться, якщо замінити теплоємність за постійного тиску на теплоємність за постійного об'єму $c_v = c_p - R$.

$$\sum_i n_{\text{пгi}} U_{\text{пгi}}^{\text{T}_{\text{ст}}} + \sum_i n_{\text{пгi}} \overline{c_{v \text{ пгi}}} (T_{\text{виб}} - T_{\text{ст}}) - \sum n_{\text{гс}} U_{\text{гс}}^{\text{T}_{\text{ст}}} = 0, \quad (4.44)$$

де $\overline{c_{v \text{ пгi}}}$ – середня молярна теплоємність і-го продукту горіння в інтервалі температур від $T_{\text{ст}}$ до $T_{\text{виб}}$ за умов сталого об'єму.

Оскільки енергія вибуху – це зміна внутрішньої енергії системи між кінцевим і початковим станами, температуру вибуху можна визначити за формулою:

$$T_{\text{виб}} = T_{\text{ст}} + \frac{Q_{\text{виб}}}{\sum_i n_{\text{пгi}} \overline{c_{v \text{ пгi}}}}, \text{ К.} \quad (4.45)$$

Температура вибуху завжди є більшою, ніж температура горіння у випадку ізобарного процесу, тому що в ізобарному процесі частина енергії, яка виділилася в результаті реакції, витрачається на роботу розширення газів.

Методика розрахунку $T_{\text{виб}}$ аналогічна розрахунку $T_{\text{гор}}$. Вважаємо, що вся внутрішня енергія, яка виділяється під час вибуху, $Q_{\text{виб}}$ витрачається на підвищення внутрішньої енергії продуктів горіння, тобто:

$$Q_{\text{виб}} = \sum_i \Delta U_{\text{ПГ}_i}^{T_{\text{виб}}} n_{\text{ПГ}_i}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4.46)$$

Визначити температуру вибуху можна методом лінійної інтерполяції, так само, як і температуру ізобарного горіння речовини за формулою:

$$T_{\text{виб}} = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)(Q_{\text{виб}} - Q_{\text{вПГ}}^{T_1})}{Q_{\text{вПГ}}^{T_2} - Q_{\text{вПГ}}^{T_1}}, \text{ К}. \quad (4.47)$$

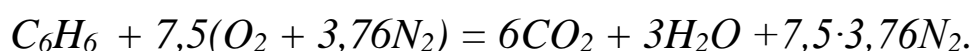
Таким чином, знання енергетичного балансу процесу горіння дозволяє розрахувати температуру горіння і вибуху, ступінь перетворення горючої речовини. Це дає можливість спрогнозувати наслідки надзвичайних ситуацій при виникненні горіння, розрахувати параметри ударної хвилі, максимальний тиск можливого вибуху, що розвивається при дефлаграційному горінні парогазової суміші в закритому об'ємі, а отже, розрахувати площу легкоскридних конструкцій у вибухонебезпечних приміщеннях.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розрахувати адіабатичну температуру горіння бензолу за ентальпією продуктів горіння, якщо горіння відбувається з коефіцієнтом надлишку повітря 1,3. Теплота утворення бензолу дорівнює $\Delta H^{\circ}_f = 82,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Розв'язання

1. Складаємо рівняння реакції горіння бензолу:



2. Розраховуємо питоме теоретичне число молів повітря, необхідного для повного згоряння:

$$n^o_{\text{пов}} = 7,5 \cdot 4,76 = 35,7 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

3. Розраховуємо питоме дійсне число молів продуктів згоряння з урахуванням надлишку повітря:

$$n_{\text{пг}} = 6 + 3 + 7,5 \cdot 3,76 + (1,3 - 1) 35,7 = 47,9 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

4. Розраховуємо нижчу молярну теплоту згоряння речовини за законом Гесса:

$$Q_{\text{н}} = [6 \cdot (-393.511) + 3 \cdot (-241.99) + 82.927] = 3170,11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

5. Розраховуємо середню ентальпію продуктів згоряння:

$$\Delta H_{\text{сер}} = \frac{3170,11}{47,91} = 66,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

6. Орієнтуючись на ентальпію азоту, визначаємо температуру горіння у першому наближенні: $T_1 = 2000 \text{ К}$.

7. Визначаємо ентальпію кожного продукту згоряння за температури 2000 К та розраховуємо теплоту продуктів горіння:

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^{T_1} = 100,71 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{T_1} = 83,02 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{N}_2}^{T_1} = 64,81 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \Delta H_{\text{пов}}^{T_1} = 65,44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$Q_{\text{пг}}^{T_1} = 6 \cdot 100,71 + 3 \cdot 83,02 + 7,5 \cdot 3,76 \cdot 64,81 + (1,3 - 1) \cdot 7,5 \cdot 4,76 \cdot 65,44 = \\ = 3381,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

8. Визначаємо температуру горіння у другому наближенні. Виходячи з того, що тепловміст продуктів горіння за температури $T_1 = 2000 \text{ К}$ виявився більшим за нижчу теплоту згоряння, приймаємо T_2 рівною 1800 К .

9. Розраховуємо тепловміст продуктів горіння за температури T_2 :

$$\Delta H_{CO_2}^{T_2} = 88,70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \Delta H_{H_2O}^{T_2} = 72,82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta H_{N_2}^{T_2} = 57,65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad \Delta H_{нов}^{T_2} = 58,20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$Q_{p_{н2}}^{T_2} = 6 \cdot 88,7 + 3 \cdot 72,82 + 7,5 \cdot 3,76 \cdot 57,65 + (1,3 - 1) \cdot 7,5 \cdot 4,76 \cdot 58,2 = \\ = 2999,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

10. Розраховуємо адіабатичну температуру горіння методом лінійної інтерполяції за формулою (4.34):

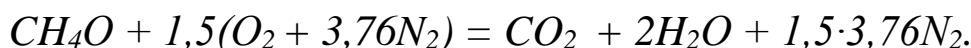
$$T_{ад} = 2000 + \frac{(1800 - 2000)(3170,1 - 3381,8)}{(2999,7 - 3381,8)} = 1889 \text{ К}.$$

Висновок: адіабатична температура горіння бензолу за даних умов дорівнює 1889 К.

Задача 2. Розрахувати адіабатичну температуру горіння метанолу за середньою теплоємністю продуктів горіння, якщо горіння відбувалось з коефіцієнтом надлишку повітря 1,7.

Розв'язання

1. Складаємо рівняння реакції горіння метанолу:



2. Визначаємо питомих число молів продуктів горіння з урахуванням надлишку повітря:

$$n_{CO_2} = 1 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad n_{H_2O} = 2 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$n_{N_2} = 1,5 \cdot 3,76 = 5,64 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta n_{нов} = (1,7 - 1)1,5 \cdot 4,76 = 5,0 \text{ моль} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

3. Розраховуємо нижчу теплоту згорання метанолу з урахуванням, що його стандартна теплота утворення дорівнює мінус 239,0 кДж·моль⁻¹:

$$Q_n = |1 \cdot (-393,8) + 2 \cdot (-241,8) - (-239,0)| = 638,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

4. Визначаємо константи рівняння $c_p = a + b \cdot T$ для кожного продукту згорання та розраховуємо значення $a' = a + \frac{bT_{cm}}{2}$ та $b' = \frac{b}{2}$ (для молярних теплоємностей).

| Речовина | a_i | a'_i | b_i | b'_i |
|--------------|-------|--------|-----------------------|-----------------------|
| Повітря | 28,62 | 29,23 | $4,08 \cdot 10^{-3}$ | $2,04 \cdot 10^{-3}$ |
| N_2 | 27,87 | 28,54 | $4,27 \cdot 10^{-3}$ | $2,135 \cdot 10^{-3}$ |
| CO_2 | 44,14 | 45,49 | $9,04 \cdot 10^{-3}$ | $4,52 \cdot 10^{-3}$ |
| H_2O (газ) | 30,00 | 31,59 | $10,71 \cdot 10^{-3}$ | $5,355 \cdot 10^{-3}$ |

5. Розраховуємо константи $a_{сум}$ і $b_{сум}$:

| Речовина | $a'_i \cdot n_{n2_i}$ | $b'_i \cdot n_{n2_i}$ |
|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| повітря | $29,23 \cdot 5,0$ | $2,04 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0$ |
| N_2 | $28,54 \cdot 5,64$ | $2,135 \cdot 10^{-3} \cdot 5,64$ |
| CO_2 | $45,49 \cdot 1$ | $4,52 \cdot 10^{-3} \cdot 1$ |
| H_2O (г) | $31,59 \cdot 2$ | $5,355 \cdot 10^{-3} \cdot 2$ |
| Суміш продуктів горіння | $a_{сум} = 415,8$ | $b_{сум} = 37,5 \cdot 10^{-3}$ |

6. Розраховуємо температуру горіння за формулою (4.39):

$$t_{гор} = \frac{-415,8 + \sqrt{415,8^2 + 4 \cdot 37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 638,5 \cdot 10^3}}{2 \cdot 37,5 \cdot 10^{-3}} = 1367 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Висновок: розрахункова адіабатична температура горіння пари метанолу за даних умов дорівнює 1367 °С.

Питання для самостійної перевірки знань

1. Що розуміють під “тепловим ефектом хімічної реакції”?
2. Які існують типи реакцій залежно від теплового ефекту перетворення? Як впливає енергія активації хімічної реакції на її протікання?
3. У чому полягає різниця між внутрішньою енергією та ентальпією системи?

4. У чому полягає різниця між стандартною теплотою реакції та стандартною теплотою утворення речовин?
5. У чому полягає різниця між тепловим ефектом реакції та теплотою згоряння речовин?
6. Які існують види теплоти згоряння та методи їх розрахунку?
7. Що означає термін “пожежна навантага”? Як її розраховують та використовують у практичній діяльності?
8. Як пов’язана теплота згоряння речовин з їх горючістю?
9. Які складові має тепловий баланс процесу горіння?
10. Що розуміють під температурою горіння речовин? Які розрізняють види температури горіння?
11. Які припущення використовують при розрахунку різних видів температури горіння?
12. Які фактори впливають на температуру горіння?
13. У чому полягають особливості визначення температури горіння за ентальпією продуктів горіння?
14. У чому полягають особливості визначення температури горіння за теплоємністю продуктів горіння?
15. Чим визначається особливість розрахунку температури вибуху?

РОЗДІЛ II. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ

Вся різноманітність проявів горіння може бути віднесена до двох основних явищ – виникнення і поширення горіння.

Як вже відмічалось, основою процесу горіння є хімічне перетворення компонентів горючої суміші, яке відбувається з великою швидкістю і супроводжується швидким виділенням енергії і, отже, розігріванням системи, що реагує. Тому *виникнення горіння* – це швидкий перехід від повільної окислювально-відновної реакції до миттєвого перетворення вихідних речовин у продукти реакції за рахунок прогресуючого самоприскорення реакції. Таке перетворення називають “вибухоподібним” і звичайно воно супроводжується яким-небудь несподіваним перетворенням у системі – спалахом, стрибкоподібним підвищенням тиску чи температури або звуковим ефектом.

Відмінні особливості вибухових реакцій були відзначені ще в середині дев’ятнадцятого сторіччя Бунзенем і Вант-Гоффом.

При стаціонарній реакції концентрації вихідних реагентів системи в ході перетворення поступово зменшуються, а отже, зменшується і швидкість таких реакцій. За збільшення температури швидкість реакції поступово підвищується, але загальна закономірність зберігається (докладніше див. § 2.1). Основна особливість явищ горіння полягає в тому, що швидкість хімічної реакції збільшується за умови зменшення концентрації реагуючих речовин. Саморозгін реакції відбувається, як правило, внаслідок зміни інших параметрів (властивостей) системи, наприклад підвищення температури або накопичення активних каталізуючих продуктів, що прискорюють реакцію (автокаталізуючими продуктами можуть виступати вільні атоми, радикали, органічні перекиси). Умови, необхідні для швидкого протікання реакції, створені самою системою і лише побічно пов’язані з витратою вихідних реагуючих речовин. Якщо сама реакція створює умови для свого власного швидкого протікання, то виникає так званий, зворотний зв’язок. За малої зміни зовнішніх умов можливий перехід від стаціонарного режиму з малою швидкістю реакції до режиму, коли швидкість перетворення зростає за експонентним законом.

Явища різкої зміни режиму протікання процесу за малої зміни зовнішніх умов називаються критичними, а умови, за яких відбувається цей перехід, носять назву критичних умов.

Так, залежно від температури швидкість вибухових реакцій міняється дуже різко. За відносно низьких температур швидкість реакції залишається невимірно малою аж до деякого критичного значення температури. Після перевищення температури над критичним значенням система реагує дуже швидко, швидкість реакції змінюється стрибкоподібно.

Схематично зміну швидкості хімічної реакції, що протікає в горючій системі, з часом залежно від температури системи можна представити у вигляді графіків на рис. II.1.

Наприклад, реакція, яка має енергію активації близько $120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, за температури горіння (2000 K) протікає за мікросекунду, а за температури 300 K ця реакція буде проходити протягом 100 000 років.

Як вже було сказано, загальною умовою виникнення горіння є різке прискорення хімічної реакції, тобто $\frac{d\omega_{xp}}{dt} > 0$. Якщо процес виникнення горіння пов'язаний із накопиченням у системі тепла і підвищенням температури ($\omega_{xp} \approx \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right)$), то кажуть про *тепловий механізм виникнення горіння*, а якщо саморозгін реакції відбувається внаслідок накопичення каталізуючих активних центрів, то процес виникнення горіння носить *ланцюговий характер*. За тепловою теорією вибухове протікання реакції стає можливим тільки за наявності певного теплового імпульсу (термічних умов), який створюється або зовнішніми джерелами (іскровим розрядом, розжареним тілом, гарячими стінками посудини, адіабатичним стисненням та ін.), або

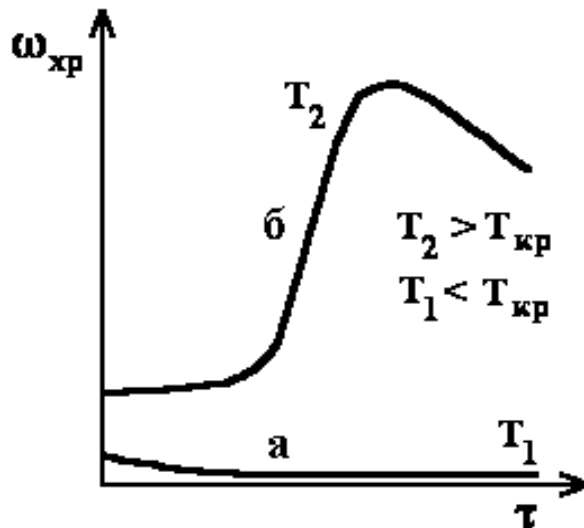


Рисунок II.1 – Зміна швидкості хімічної реакції з часом залежно від температури системи:

- а) стаціонарна реакція (повільний перебіг перетворення) за температури, меншої за критичне значення;
- б) вибухова реакція за температури, більшої за критичне значення

за рахунок внутрішніх екзотермічних процесів. За ланцюговою теорією горіння виникає при досягненні в системі критичної концентрації каталізуючих агентів – активних центрів, які утворюються або гинуть у ланцюгових реакціях розгалуження та обриву.

Залежно від початкових умов, в яких знаходиться горюча система, та природи початкового теплового імпульсу розрізняють три види виникнення горіння: самоспалахування, самозаймання та вимушене запалювання.

Перший спосіб виникнення горіння, *самоспалахування*, полягає в тому, що горюча суміш вся цілком нагрівається до такої температури, за якої вона самотійно, без додаткового зовнішнього впливу, прискорює хімічне перетворення і спалахує.

При другому способі, *самозайманні*, в системі відбувається накопичення тепла внаслідок протікання різноманітних внутрішніх екзотермічних фізико-хімічних або біологічних процесів, яке теж закінчується виникненням горіння без зовнішнього впливу джерела запалювання.

Третій спосіб, *вимушене запалювання*, полягає в тому, що холодна суміш запалюється в точці простору шляхом дії високотемпературного джерела (іскри, розжареного тіла, стороннього полум'я), а подальше запалювання всієї системи відбувається з певною просторовою швидкістю внаслідок поширення зони горіння (фронту полум'я).

Якщо в результаті будь-яких процесів у системі збільшується швидкість реакції, яка супроводжується виділенням тепла, в системі відбудеться додаткове розігрівання і зростання температури системи. Інтенсивність виділення тепла $q(+)$ в системі, в якій протікає гомогенна реакція, залежить від об'єму суміші, теплового ефекту хімічної реакції (теплотворної здатності горючої речовини) і швидкості хімічного перетворення. За наявності різниці температур або між системою і навколишнім середовищем, або всередині самої горючої системи виникає процес віддачі тепла (конвекцією або теплопровідністю). Існує таке значення температури, за якої кількість тепла, що виділяється у процесі окиснення $q(+)$, перевищує інтенсивність тепловтрати $q(-)$; при цьому відбувається саморозігрівання системи, реакція окиснення прискорюється.

Самонагрівання (або саморозігрівання) системи – це явище самовільного підвищення температури за рахунок протікання внут-

рішних екзотермічних процесів за наявності сприятливих умов для накопичення тепла, а *температура самонагрівання* – це найменша температура горючої системи, за якої саморозігрівання призведе до виникнення горіння. Період часу з початку перевищення температури горючої системи над температурою навколишнього середовища і до моменту виникнення горіння називається *періодом індукції* або *часом індукції*. За період індукції в горючій системі протікають підготовчі процеси за рахунок тепла, що підводиться та виділяється в системі.

Отже, виникнення горіння завжди є підсумком прогресуючого самоприскорення реакції, яке стає можливим тільки за певних умов. Такими загальними умовами виникнення горіння є:

- утворення горючої системи, яка складається з горючої речовини та окисника, взятих у певному співвідношенні;
- температура системи перевищує критичне значення;
- тепловиділення в горючій системі за рахунок хімічної реакції окиснення перевищує тепловіддачу від системи в навколишній простір;
- перехід від повільної реакції окиснення до миттєвого перетворення (горіння) відбувається за період індукції.

Відсутність однієї з цих умов призводить до припинення горіння або недопущення його виникнення.

Розглянемо докладніше яке співвідношення між горючої речовиною та окисником необхідне для утворення горючої системи, а також які саме теплові впливи можуть створити критичні умови для виникнення горіння в таких системах.

ГЛАВА 5. УМОВИ УТВОРЕННЯ ГОРЮЧОЇ СУМІШІ

Літературні джерела: 1, 3, 4, 8, 18, 20, 21, 25, 29-31, 33-36, 39, 41, 76-78, 81, 85, 86, 88, 90, 93, 96-100, 103.

У технологічних процесах, пов'язаних з отриманням, переробкою, зберіганням і транспортуванням горючих речовин, можуть утворюватися будь-які суміші горючих газів або парів із повітрям. Наприклад, при витoku горючих газів в атмосферу, підсосі атмосферного повітря у вакуумований апарат, неправильній роботі технологічних агрегатів, коли газові потоки прямують у лінії, які для них не призначені, можуть утворюватися газоповітряні та пароповітряні суміші. Найважливішим принципом, який лежить в основі радикального розв'язання задачі забезпечення вибухобезпеки технологічного процесу, є виключення можливості утворення горючих систем за рахунок регулювання складу газо-, паро- або пилоповітряної суміші.

Концентрація горючого компонента в сумішах з окисником може бути в межах від частки процента до 100 %. Однак не всі з цих концентрацій являють собою небезпеку виникнення горіння і вибуху. Співвідношення компонентів у реагуючій суміші повинно знаходитися в певній пропорції, інакше ефективні зіткнення, що призводять до протікання реакції, будуть надзвичайно рідкими і реакція практично не протікатиме через брак одного з компонентів.

Горюча речовина й окисник у певному співвідношенні утворюють *горюче середовище* – середовище, здатне самостійно горіти після усунення джерела запалювання.

§ 5.1 Концентраційні межі поширення полум'я

Досвід показує, що виникнення і поширення горіння в сумішах горючої речовини й окисника можливе тільки в обмеженому діапазоні їх концентрацій. При спробі підпалити суміші, склад яких виходить за ці межі, стійке горіння не утворюється, і реакція, викликана нагріванням в локальній зоні, або не виникає, або затухає на деякій відстані. Іншими словами, якщо газова суміш містить великий надлишок одного з компонентів або значну кількість негорючої домішки, то температура, що розвивається у прилеглих до джерела запалювання шарах, є не достатньою для виникнення і поширення

горіння через значні втрати тепла на нагрівання речовин, які не приймають участі в хімічній реакції окиснення. Отже, для кожної суміші існують певні концентраційні межі виникнення горіння.

Для паро-газоповітряних сумішей можна визначити як мінімальну, так і максимальну концентрацію горючої речовини, за якої настають критичні умови виникнення та поширення полум'я. Тобто для сумішей, які містять горючу речовину й окисник, розрізняють нижню і верхню концентраційні межі поширення полум'я (КМПП).

Нижня концентраційна межа поширення полум'я (φ_n) – найменша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, за якої вже можливе виникнення та поширення горіння.

Верхня концентраційна межа поширення полум'я (φ_v) – найбільша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, за якої ще можливе виникнення та поширення горіння.

Перші відомості про наявність концентраційних меж містяться в роботі Малляра і Ле-Шательє, що вийшла друком у 1883 році. Чимало досліджень було присвячено поясненню природи концентраційних меж. На сьогодні існують теплова і ланцюгова теорії виникнення і поширення горіння.

Ланцюгова теорія пояснює наявність концентраційних меж існуванням такого стану в системі, коли швидкість утворення активних центрів у розгалужених ланцюгових реакціях дорівнює швидкості обриву реакційних ланцюгів за рахунок загибелі активних центрів полум'я.

За зменшення концентрації одного з компонентів горючої суміші нижче критичного значення швидкість реакції розгалуження стає меншою за швидкість обриву ланцюгової реакції, отже швидкість реакції горіння в цілому зменшується, система переходить у стан повільної реакції окиснення, горіння припиняється.

За *тепловою теорією* критичні умови, що пов'язані з появою і поширенням горіння, залежать від співвідношення між тепловиділенням реакції окиснення у системі та тепловіддачею із зони реакції у навколишнє середовище. Для виникнення горіння необхідною умовою є перевищення інтенсивності тепловиділення над інтенсивністю тепловіддачі.

Інтенсивність тепловиділення, як вже було відмічено, насамперед залежить від швидкості хімічної реакції:

$$q(+) = V_{\text{гс}} Q_{\text{н}} \omega_{\text{хр}}, \quad (5.1)$$

де $V_{\text{гс}}$ – об'єм горючої системи;
 $Q_{\text{н}}$ – теплотворна здатність горючої речовини;
 $\omega_{\text{хр}}$ – швидкість хімічної реакції окиснення.

У свою чергу швидкість окиснення залежить від концентрації компонентів горючої суміші та температури системи:

$$\omega_{\text{хр}} = \varphi_{\text{гр}}^m \varphi_{\text{ок}}^n k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \quad (5.2)$$

де $\varphi_{\text{гр}}$ – концентрація горючої речовини;
 $\varphi_{\text{ок}}$ – концентрація окисника;
 m, n – стехіометричні коефіцієнти відповідно при горючій речовині й окиснику в реакції горіння;
 k_0 – константа швидкості хімічної реакції;
 $E_{\text{акт}}$ – енергія активації;
 R – універсальна газова стала;
 T – температура системи.

Максимальна швидкість реакції спостерігається за стехіометричного співвідношення компонентів. Зі зниженням вмісту одного з компонентів горючої суміші (при відхиленні від стехіометричного співвідношення) зменшується швидкість хімічної реакції, а з нею й інтенсивність тепловиділення. Значна частина енергії, що виділилася внаслідок взаємодії, затрачується на нагрівання газу, який не бере участі у процесі горіння. Так, при $\varphi_{\text{гр}} < \varphi_{\text{стм}}$ швидкість тепловиділення зменшується через *нестачу пального*, а розігрівання існуючого надлишку окисника призводить до додаткових тепловтрат. При $\varphi_{\text{гр}} > \varphi_{\text{стм}}$ зниження тепловиділення відбувається через *нестачу окисника*, а тепловтрати збільшуються на розігрівання надлишку палива, що не бере участі в хімічній реакції.

Якщо концентрація компонента горючої суміші ($\varphi_{\text{гр}}$ або $\varphi_{\text{ок}}$) стане менше, ніж критичне значення, швидкість реакції зменшується на стільки, що інтенсивність тепловиділення $q(+)$ стає меншою, ніж інтенсивність тепловтрат $q(-)$, зона реакції прогресивно охолоджується, реакція окиснення гальмується, система переходить у стан повільної реакції окиснення, горіння не виникає або загасає.

Горіння на нижній концентраційній межі поширення полум'я характеризується такими критичними параметрами: температура горіння – 1300–1500 К, теплота згорання – 1790–1880 кДж·м⁻³, швидкість поширення горіння – 0,1–0,5 м·с⁻¹.

Концентраційні межі поширення полум'я являють собою найважливіший параметр, який характеризує вибухонебезпеку горючих речовин у будь-якому агрегатному стані. Навіть якщо речовина знаходиться у конденсованому стані, перш ніж виникне горіння в більшості випадків відбувається перехід речовини у газоподібний стан за рахунок випаровування, сублімації або розкладання.

Область концентрацій горючої речовини, яка лежить між нижньою і верхньою концентраційними межами, характеризується можливістю виникнення горіння горючої суміші в кінетичному (вибуховому) режимі і називається *областю вибухонебезпечних концентрацій* (рис. 5.1).

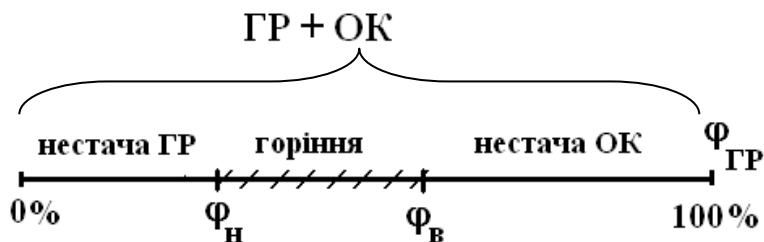


Рисунок 5.1 – Области концентрацій горючої речовини в суміші з окисником

За межами означеної області суміші горючої речовини з окисником стають вибухобезпечними через нестачу одного з компонентів. Але, якщо за концентрацій горючої речовини менше нижньої концентраційної межі не можливе виникнення ніякого горіння, то за концентрацій горючої речовини вище верхньої концентраційної межі можливе виникнення дифузійного горіння, за умови виходу струменя газу в навколишній простір і за наявності джерела запалювання (сумішоутворення до потрібних горючих концентрацій буде відбуватися в зоні горіння за рахунок дифузії окисника із навколишнього середовища). Тому такі концентрації горючої речовини називають *вибухобезпечними, але пожежонебезпечними*.

§ 5.2 Чинники, що впливають на концентраційні межі поширення полум'я

За зміни зовнішніх умов та складу газової суміші концентраційні межі поширення полум'я можуть змінюватися. Зміни КМПП можна пояснити з точки зору теплового балансу між тепловиділенням у системі й тепловіддачею від неї у навколишнє середовище. Всі чинники, зміна яких призводить до збільшення тепловиділення, будуть розширювати КМПП (знижувати нижню і підвищувати верхню межі), а чинники, які збільшують тепловіддачу, будуть звужувати область запалювання (збільшувати нижню і зменшувати верхню межі).

Найбільше на зміну концентраційних меж поширення полум'я впливають такі фактори:

- 1) вид горючої речовини;
- 2) склад горючої суміші:
 - ✓ домішки негорючих газів;
 - ✓ концентрація кисню в окислювальному середовищі;
 - ✓ добавки каталізаторів чи інгібіторів;
- 3) умови, в яких знаходиться горюча суміш:
 - ✓ температура і тиск суміші;
 - ✓ міра турбулізації газового потоку (швидкість руху газів);
 - ✓ потужність впливу джерела запалювання.

Вид горючої речовини

У цілому за збільшення молярної маси вуглеводнів спостерігається звуження області займання, головним чином, за рахунок зменшення верхньої КМПП (табл. 5.1, 5.2 та рис. 5.2).

Таблиця 5.1 – Концентраційні межі поширення полум'я вуглеводнів у повітрі за температури 293 К, P = 101,3 кПа

| Речовина | Властивості речовини | | |
|----------------------------------------|---------------------------|---------------|----------------|
| | μ, кг·кмоль ⁻¹ | нижня КМПП, % | верхня КМПП, % |
| Водень H ₂ | 2,02 | 4,2 | 75,0 |
| Метан CH ₄ | 16,07 | 5,3 | 14,1 |
| Ацетон C ₃ H ₆ O | 58,08 | 2,7 | 13,0 |
| Гексан C ₆ H ₁₄ | 86,18 | 1,24 | 7,5 |
| Гептан C ₇ H ₁₆ | 100,2 | 1,07 | 6,7 |
| Декан C ₁₀ H ₂₂ | 142,28 | 0,5 | 5,1 |

Наявність ненасичених зв'язків у молекулі горючої речовини зумовлює більшу реакційну здатність системи, що у свою чергу впливає на розширення зони вибухонебезпечних концентрацій за рахунок насамперед збільшення верхньої КМПП (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Концентраційні межі поширення полум'я вуглеводнів у повітрі за температури 293 К, Р = 101,3 кПа

| Речовина | нижня КМПП, % | верхня КМПП, % | Речовина | нижня КМПП, % | верхня КМПП, % |
|-------------------|---------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|
| Етан C_2H_6 | 2,9 | 15 | Етен C_2H_4 | 2,7 | 34,0 |
| Пропан C_3H_8 | 2,0 | 9,5 | Пропен C_3H_6 | 2,0 | 11,1 |
| Бутан C_4H_{10} | 1,8 | 8,5 | Бутен C_4H_8 | 1,7 | 9,0 |

На рис. 5.2 зображені графіки залежності швидкості поширення полум'я по газоповітряній суміші залежно від концентрації горючого компонента для різних речовин, з яких видно межі виникнення і поширення горіння.

Наявність кисню у складі горючої речовини зменшує потребу у кисні з повітря для протікання процесу горіння. Отже за збільшення масової частки кисню в молекулі вуглеводню область займання розширюється за рахунок збільшення верхньої КМПП (табл. 5.3).

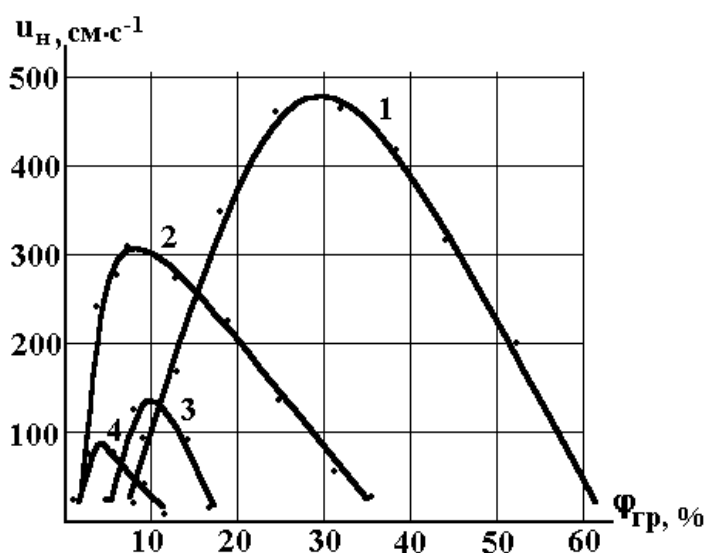


Рисунок 5.2 – Области займання і поширення горіння в газоповітряній суміші горючої речовини:

1 – водень, 2 – етін, 3 – етен, 4 – пентан

Таблиця 5.3 – КМПП оксигеновмісних сполук

| Речовина | Властивості речовини | | | |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------|----------|
| | масовий вміст кисню в молекулі, % | μ , кг·кмоль ⁻¹ | НКМПП, % | ВКМПП, % |
| Метанова кислота CH_2O_2 | 69,6 | 46,03 | 18,0 | 58,0 |
| Оксид карбону (II) CO | 57,1 | 28,01 | 12,5 | 74,0 |
| Метилформіат $C_2H_4O_2$ | 53,3 | 60,05 | 5,5 | 21,8 |

Концентрація негорючих компонентів

При введенні негорючих газів у горючу суміш область вибухонебезпечних концентрацій вужчає, в основному за рахунок зменшення верхньої концентраційної межі поширення полум'я, бо в сумішах за нижньої межі завжди є велика нестача горючої речовини і надлишок кисню. Надлишковий кисень сам відіграє роль інертної домішки, тому введення до суміші негорючих домішок замість кисню не змінює чисельного значення нижньої концентраційної межі. За верхньої концентраційної межі кисню недостатньо для повного згоряння, тому за збільшення вмісту негорючих домішок верхня концентраційна межа різко зменшується.

Це пояснюється тим, що при введенні у систему інертних по відношенню до процесу окиснення газів, не здатних вступати у хімічну взаємодію з компонентами суміші, відбувається розбавлення реакційноздатних речовин і сповільнення хімічної реакції через зменшення кількості ефективних зіткнень між молекулами горючої речовини й окисника, що, у свою чергу, веде до зниження тепловиділення. Якщо інтенсивність виділення тепла стає меншою за критичне значення за даних умов, то горіння не може виникнути.

Процес попередження виникнення горіння в обмеженому об'ємі шляхом перетворення горючого газового середовища у негорючу систему за рахунок його розведення негорючим газом називають *флегматизацією*. За певної концентрації негорючого газу, яка зветься мінімальною флегматизуючою концентрацією, нижня і верхня концентраційні межі сходяться в одній точці, яку називають *точкою флегматизації* або мисом області вибуховості. За більшої концентрації розріджувача суміш стає пожежобезпечною.

Мінімальна флегматизуюча концентрація – це найменша концентрація негорючого газу в суміші з горючої речовиною й окисником, за якої суміш стає не здатною до поширення полум'я за будь-якого співвідношення горючої речовини й окисника.

Типова діаграма займання потрійної суміші “горюча речовина – повітря – негорючий газ” приведена на рис. 5.3. Гілки кривої граничного складу описують зміну концентраційних меж (нижньої та верхньої) від вмісту негорючої домішки і обмежують область вибухонебезпечних сумішей.

Ефект припинення або попередження виникнення горіння за допомогою інертних розріджувачів залежить не тільки від їх концентрації, але і від хімічних та теплофізичних характеристик флегматизатора. Якщо розріджувач вступає у хімічну взаємодію з компонентами горючої суміші, то такий флегматизатор називають *хімічно активним*. До таких флегматизаторів відносять, насамперед, газоподібні хладони.

Якщо розріджувачі не беруть прямої участі у хімічній взаємодії з компонентами горючої суміші, але знижують температуру горіння за рахунок власного нагрівання, то такі флегматизатори називають *тепловими*. Теплові флегматизатори поділяють на дві групи. Перша група – *прості інертні розріджувачі*, які мають достатньо високу температуру розкладання або дисоціації (більшу, ніж температура зони реакції) і впливають на процес горіння тільки внаслідок охолодження зони реакції за рахунок збільшення власного запасу фізичної теплоти при знаходженні в цій зоні.

До другої групи теплових флегматизаторів потрібно віднести *складні ендотермічні сполуки*, які також не беруть участі в основній реакції, але здатні знижувати температуру горіння додатково внаслідок процесів власного ендотермічного розкладання. Такі речовини здатні розкладатися за температур, значно нижчих, ніж температура помітної дисоціації простих інертних компонентів. Подібними флегматизаторами часто служать добавки складних горючих речовин до сумішей з нестачею окисника. Такі добавки флегматизують горіння набагато активніше, ніж прості інертні розріджувачі. Це зумовлено не тільки (і навіть не стільки) їх великою теплоємністю, скільки проходженням високотемпературних ендотермічних перетворень.

На числове значення мінімальної флегматизуючої концентрації простих теплових флегматизаторів впливає, насамперед, їх теплоєм-

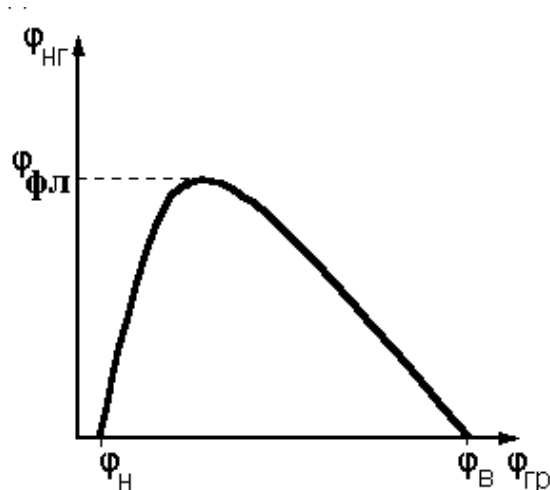


Рисунок 5.3 – Залежність області займання від концентрації негорючого газу в суміші "горюча речовина – повітря – негорючий газ"

ність і теплопровідність. Так, флегматизатор із більшою теплоємністю більше забирає теплоти із зони реакції на власне нагрівання, а отже, зменшує температуру зони реакції та швидкість хімічного перетворення. У той же час, розріджувач із більшою теплопровідністю інтенсивніше поширює тепло від зони реакції у вихідну суміш, за рахунок чого швидкість поширення зони реакції збільшується. Отже, ефективність добавок збільшується зі збільшенням відношення c_p/λ . Згідно молекулярно-кінетичної теорії газів, чим більший розмір має молекула розріджувача, тим більшим є значення c_p/λ . Так, серед найбільш поширених газів-флегматизаторів, таких як аргон Ar, азот N_2 , водяна пара H_2O , оксид карбону (IV) CO_2 , фторпохідні насичених вуглеводнів, наприклад, C_2F_6 , найменшу ефективність має одноатомний аргон (для метану флегматизуюча концентрація дорівнює 53 %), а найбільшу – багатоатомний гексафторид етану (вогнегасна концентрація менше 5 %); проміжне положення займає оксид карбону (IV) (для метану флегматизуюча концентрація дорівнює 27 %).

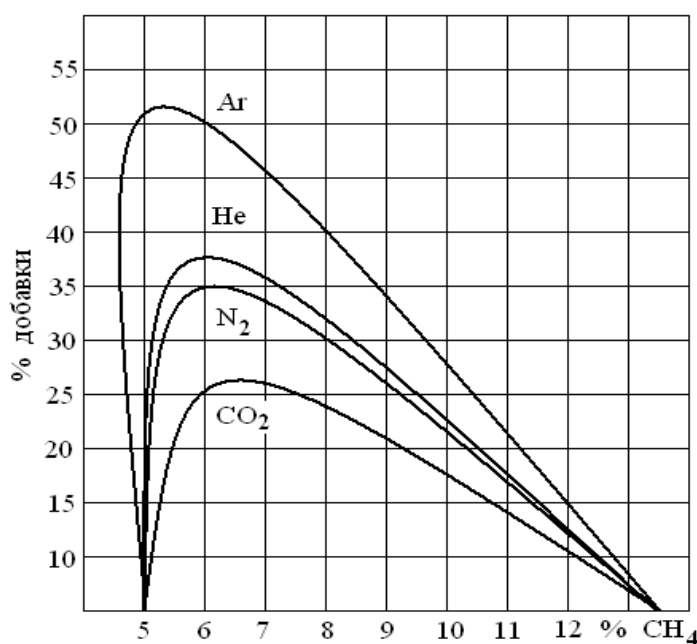


Рисунок 5.4 – Области займання метано-повітряної суміші за умови флегматизації різними розріджувачами

На рис. 5.4 наведено криві флегматизації метано-повітряної суміші різними тепловими розріджувачами. Проте необхідно відмітити, що найбільш поширеним прийомом забезпечення вибухобезпеки значної частини технологічних процесів є переробка багатих горючих сумішей. Це пояснюється тим фактом, що найбільш активним флегматизатором горючих сумішей, які утворюються в технологічних процесах, виявляється саме надлишкове пальне.

Використання надлишкового пального для флегматизації є найбільш методично простим і виправданим відносно вимог технології способом зниження пожежної небезпеки: відпадає необхідність введення в реакційне середовище сторонніх продуктів. Так,

добавка надлишкового метану до стехіометричної суміші метану з повітрям оказує флегматизуючу дію значно більшу, ніж добавка інертного азоту. Мінімальний надлишок горючої речовини, необхідний для забезпечення вибухобезпеки, можна оцінити уніфікованим методом з урахуванням сумарного кисневого балансу системи в цілому, тобто з урахуванням вмісту всіх присутніх горючих речовин і окисників [86].

Концентрація кисню в окисному середовищі

Збільшення концентрації кисню в окисному середовищі від 21 % у повітрі до 100 % призводить до збільшення швидкості хімічної реакції, а отже, зростає інтенсивність тепловиділення і температура горіння. Таким чином, підвищення концентрації кисню в окисному середовищі призведе до розширення зони вибухонебезпечних концентрацій. У табл. 5.4 наведено експериментальні дані щодо меж займання різних горючих речовин у середовищі повітря і чистого кисню.

Таблиця 5.4 – Концентраційні межі поширення полум'я горючих речовин у різному окисному середовищі

| Речовина | Середовище – повітря | | Середовище - кисень | |
|-------------------|----------------------|----------|---------------------|----------|
| | НКМПП, % | ВКМПП, % | НКМПП, % | ВКМПП, % |
| Водень | 4,1 | 75 | 4,1 | 96 |
| Метан | 5,3 | 14,1 | 5,1 | 61 |
| Етан | 2,9 | 15 | 3 | 66 |
| Етен | 2,7 | 34 | 2,9 | 80 |
| Етін (ацетилен) | 2,5 | 81 | 2,5 | 93 |
| Пропен | 2,4 | 11,1 | 2,1 | 53 |
| н-Бутан | 1,8 | 9,1 | 1,8 | 49 |
| Вінілхлорид | 3,6 | 33 | 4,0 | 70 |
| Окис карбону (II) | 12,5 | 74 | 12,7 | 94 |
| Аміак | 15 | 28 | 13,5 | 79 |

Проте, як показують дані таблиці 5.4, нижня КМПП горючих речовин слабо залежить від вмісту кисню в окисному середовищі внаслідок того, що збільшення вмісту кисню у складі й так бідної суміші не впливає на забезпеченість реакції окисником. Деяке зниження нижньої КМПП зумовлене зменшенням вмісту азоту в сумі-

ші, що усуває дифузійні ускладнення для протікання реакції (реакція відбувається швидше); крім того, питома теплоємність окисного середовища зі зміною складу зменшується ($c_{p N_2} = 1,04 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $c_{p O_2} = 0,91 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), отже і тепловтрати на прогрівання горючої суміші до температури запалювання дещо зменшуються. На відміну від нижньої КМПП, за збільшення вмісту кисню в окисному середовищі верхня КМПП змінюється суттєво, оскільки додатковий кисень компенсує його нестачу в складі багатой суміші, а також зменшуються дифузійні ускладнення для протікання реакції.

Схематично зміну КМПП горючої системи залежно від концентрації кисню в окисному середовищі представлено на рис. 5.5.

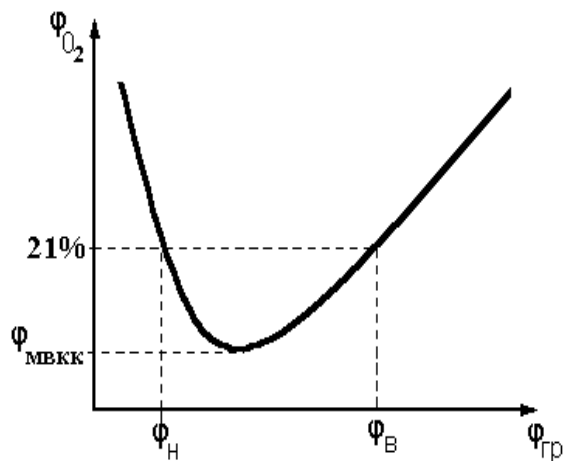


Рисунок 5.5 – Зміна КМПП залежно від концентрації кисню в окисному середовищі

За зниження концентрації кисню в окисному середовищі КМПП звужуються – нижня межа збільшується, а верхня – різко зменшується. Якщо концентрація кисню стане менше, ніж критичне значення, *мінімальна вибухонебезпечна концентрація кисню*, наприклад, за рахунок введення негорючих флегматизаторів, нижня і верхня концентраційні межі поширення полум'я співпадуть, горіння стає неможливим.

Мінімальна вибухонебезпечна концентрація кисню залежить від умов, в яких знаходиться горюча система, і виду негорючого флегматизатора і може бути розрахована за формулою:

$$\varphi_{\text{МВКК}} = 2,09 \cdot 10^{-3} \left(100 - \varphi_{\text{фл}} \right) \left(100 - E \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{атм}}} \right), \% \quad (5.3)$$

де E – відносна вологість повітря за даних умов, %;
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск пари води за даних умов, кПа;
 $P_{\text{атм}}$ – атмосферний тиск, кПа.

За стандартних умов (температура повітря – 25 °С, атмосферний тиск – 101,3 кПа, відносна вологість повітря – 70 %) формулу (5.3) можна представити у вигляді:

$$\varphi_{\text{МВКК}} = \frac{100 - \varphi_{\text{фл}}}{4,86}, \% \quad (5.4)$$

Чим більш ефективним є негорючий газ, тим меншим є значення його флегматизуючої концентрації, а отже, за більшого вмісту кисню в системі не може виникнути горіння.

Концентрація хімічно активних домішок

Особливе практичне значення мають домішки до горючої системи *хімічно активних речовин* – каталізаторів та інгібіторів. Вплив цих речовин не зводиться до ролі виключно фізичного розріджувача, але пов'язаний з їх активною участю в ході хімічного перетворення; при цьому вони впливають на швидкість протікання хімічної реакції, а отже, і на інтенсивність тепловиділення і швидкість поширення горіння.

Добавки до горючої суміші каталізаторів розширюють концентраційні межі поширення полум'я, а інгібіторів – звужують область запалювання. Характер залежності концентраційних меж поширення полум'я від добавки інгібітору подібний до впливу інертних теплових розріджувачів (рис. 5.3), проте кількісно ефект суттєво відрізняється. Як правило, хімічно активні домішки можуть запобігти виникненню горіння при вмісті їх у суміші близько 1–3 %. Найбільш інтенсивний вплив на КМПП мають галогеновмісні вуглеводні, причому ефективність інгібуючого впливу збільшується пропорційно атомним масам галогенів у ряду F – Cl – Br – I.

Проте деякі з подібних домішок можуть бути горючими, тоді криві, що характеризують зміну концентраційних меж поширення полум'я, за достатньої величини домішки досягають осі ординат у точках, які характеризують КМПП самої активної домішки. Схематично область займання таких сумішей зображено на рис. 5.6.

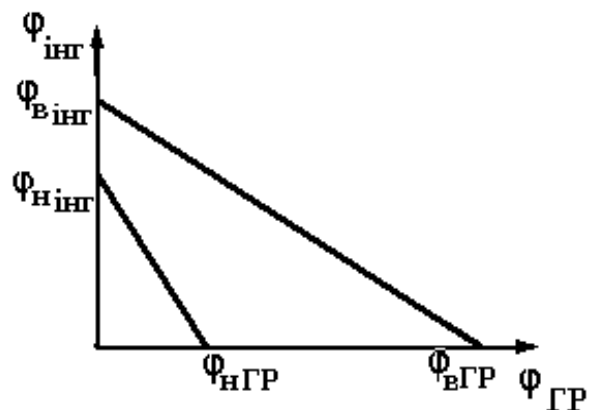


Рисунок 5.6 – Зміна КМПП залежно від вмісту горючого інгібітору

Початкова температура горючої суміші

Зі збільшенням початкової температури вихідної горючої суміші область вибухонебезпечних концентрацій розширюється: дещо зменшується нижня концентраційна межа і більш помітно збільшується верхня, оскільки при цьому відбувається збільшення ентальпії вихідної системи і зростання швидкості хімічної реакції.

У табл. 5.5 наведено приклади зміни концентраційних меж поширення полум'я деяких газів залежно від початкової температури газоповітряної суміші.

Таблиця 5.5 – Концентраційні межі поширення полум'я газоповітряних сумішей за різних початкових температур*

| Горючий газ | НКМПП (за температури К), % | | | | | ВКМПП (за температури К), % | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------|------|-----|------|-----------------------------|------|------|-----|------|
| | 290 | 373 | 473 | 573 | 673 | 290 | 373 | 473 | 573 | 673 |
| H ₂ | 9,4 | 8,8 | 7,9 | 7,1 | 6,3 | 71,5 | 73,5 | 76 | 7,9 | 81,5 |
| CO | 16,3 | 14,8 | 13,5 | - | 11,4 | 70 | 71,5 | 73 | - | 77,5 |
| CH ₄ | 6,3 | 5,95 | 5,5 | - | 4,8 | 12,9 | 13,7 | 14,6 | - | 16,6 |
| C ₂ H ₄ | 3,4 | - | - | - | 2,5 | - | - | - | - | - |
| CS ₂ ** | 3,8 | 2,7 | 1,2 | 0,5 | - | 50,0 | 67,0 | 88,0 | 100 | - |

* – за умови запалювання повітряної суміші в області верхнього кінця вертикальної труби [76];

** – за даними роботи [77].

Така зміна КМПП пояснюється тим, що за умови підвищення температури вихідної суміші для забезпечення поширення реакції горіння в підготовчу зону необхідно доставити менше теплоти. Така зменшена кількість теплоти може виділитися при взаємодії знижених концентрацій окисника або горючої речовини, незважаючи на те, що кількість ефективних зіткнень у такому випадку є невеликою. Початкове розігрівання горючої суміші зумовлює таке зниження концентрації компонента, за якого загальний тепловміст системи не змінюється й адіабатична температура горіння залишається незмінною.

Зміну КМПП деяких речовин залежно від початкової температури горючої системи представлено на рис. 5.7.

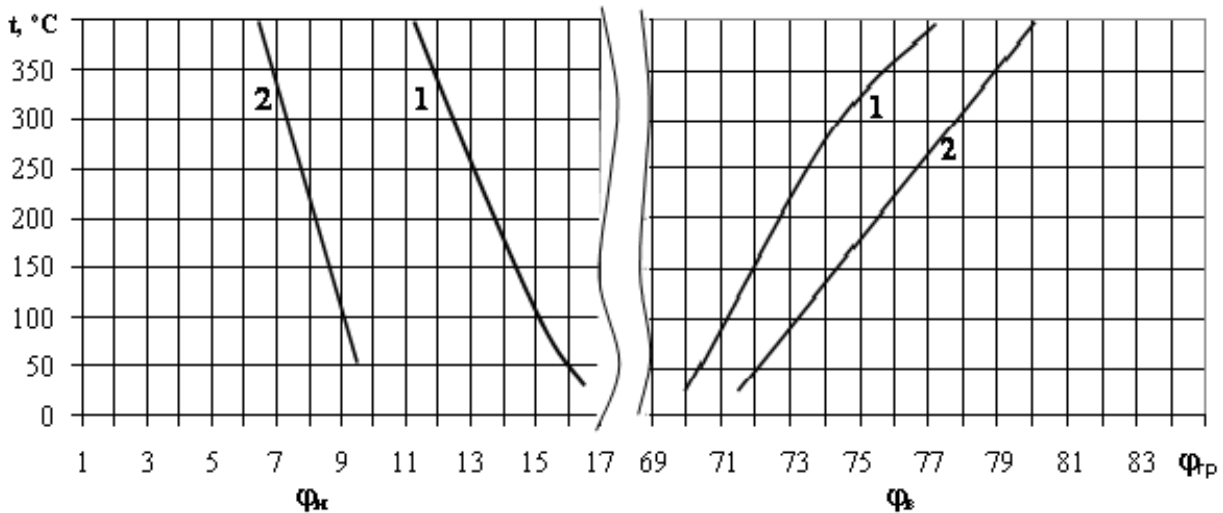


Рисунок 5.7 – Зміна концентраційних меж поширення полум'я залежно від початкової температури горючої системи [78]:
1 – оксид карбону (II) CO; 2. – водень H₂.

Вплив початкової температури горючого середовища, відмінної від стандартної (25 °C), на КМПП враховується рівнянням:

$$\varphi_{\text{H(В)}}^t = \varphi_{\text{H(В)}}^o \left(1 - \frac{t - 25}{z} \right), \quad (5.5)$$

де $\varphi_{\text{H(В)}}^t$ – значення нижньої або верхньої концентраційних меж поширення полум'я за певної температури середовища t , %;

$\varphi_{\text{H(В)}}^o$ – значення нижньої або верхньої концентраційних меж поширення полум'я за стандартних умов, %;

t – температура середовища, °C;

z – константа межі; для нижньої КМПП $z = 1250$, для верхньої КМПП $z = -800$.

Зміна температури найбільше впливає на верхню концентраційну межу за зниженого тиску. Підвищення температури на 100 К знижує нижню концентраційну межу поширення полум'я, як правило, на 8-10 %, та підвищує верхню межу на 12-16 %.

Тиск у системі

Залежність концентраційних меж поширення полум'я від тиску для різних видів пального є різною. Досліди показали, що суміші водню з повітрям, навіть за збільшення тиску понад $120 \cdot 10^5$ Па,

не змінюють своїх концентраційних меж. Однак, для більшості вуглеводнів підвищення тиску призводить до розширення вибухонебезпечної області, насамперед, за рахунок збільшення верхньої межі. Наприклад, нижня концентраційна межа поширення полум'я суміші метану з повітрям не залежить від тиску, а верхня – збільшується (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Концентраційні межі поширення полум'я метано-повітряної суміші за різних тисків

| Тиск, $\cdot 10^{-5}$ Па | Нижня КМПП, % | Верхня КМПП, % |
|--------------------------|---------------|----------------|
| 1,013 | 5,6 | 14,3 |
| 10,13 | 5,9 | 17,2 |
| 50,5 | 5,4 | 29,4 |
| 126,6 | 5,7 | 45,7 |
| 400,0 | 5,2 | 46,0 |

За збільшення тиску суміші відбувається зменшення міжмолекулярних відстаней, що веде до збільшення швидкості хімічних реакцій. Зростання швидкості хімічних реакцій веде до підвищення тепловиділення в горючій системі, а отже, і до збільшення швидкості поширення горіння. Так, для ацетилено-повітряної суміші, в якій вибухонебезпечні концентрації при тиску 101 кПа лежать у межах від 2,5 до 81 %, підвищення тиску до 150 кПа призводить до зростання верхньої межі практично до 100 %, а при тиску 270 кПа тепловий вибух суміші відбувається за нормальної температури.

За зниження тиску нижче атмосферного область запалювання всіх сумішей вужчає. Зниження тиску супроводжується зменшенням кількості молекул пального й окисника в системі. При цьому імовірність зіткнення молекул знизиться, а швидкість хімічної реакції зменшиться, швидкість тепловиділення досягне критичного значення, отже, поширення горіння не станеться. За деякого тиску, характерного для даного пального, суміш стає пожежовибухонебезпечною, тобто нижня і верхня концентраційні межі поширення полум'я збігаються.

Зміну концентраційних меж поширення полум'я повітряної суміші оксиду карбону (II) за різних тисків представлено у табл. 5.7. Звуження КМПП зі зменшенням тиску зумовлює межу займання суміші за тиском.

Таблиця 5.7 – Концентраційні межі поширення полум'я повітряної суміші оксиду карбону (II) за різних тисків

| Тиск, $\cdot 10^{-5}$ Па | Нижня КМПП, % | Верхня КМПП, % |
|--------------------------|--------------------------|----------------|
| 1,013 | 15,6 | 68 |
| 0,801 | 16,0 | 65 |
| 0,533 | 19,5 | 57,7 |
| 0,400 | 22,5 | 51,5 |
| 0,319 | 37,4 | 37,4 |
| 0,268 | займання не відбувається | |

Потужність джерела запалювання

За збільшення потужності джерела запалювання, наприклад електричної іскри, діапазон концентрацій горючої речовини, в якому можливе запалювання, розширюється. Це пояснюється збільшенням об'єму горючої системи, який нагрівається джерелом запалювання до температури горіння, а отже, згідно (5.1), зростанням інтенсивності тепловиділення і зменшенням питомої поверхні тепловіддачі. Таким чином, більш потужне джерело запалювання може викликати займання більш бідної та більш багатой горючої суміші. Виникають фактичні концентраційні межі, які за даних умов та потужності джерела запалювання є межами можливості іскрового запалювання.

Однак, розширення концентраційних меж за збільшення потужності джерела запалювання не є безмежним. Існують деякі критичні концентрації компонентів суміші, за яких є неможливим запалювання горючої системи іскрою будь якої великої потужності. Нижче за ці межі збільшення потужності іскри не призводить до збільшення діапазону вибухонебезпечних концентрацій. Таку потужність електричної іскри називають *насиченою*.

Деякі речовини під впливом потужного джерела запалювання можуть вступати в окисно-відновні реакції без участі кисню повітря, а внаслідок протікання реакцій розкладання. Наприклад, для ацетилену збільшення енергії джерела запалювання від 30 Дж до 210 Дж збільшує верхню концентраційну межу від 81 % до 100 % (відбувається вибухове розкладання). Тому у дослідженнях з необхідністю гарантованого запалювання використовують стандартну потужність джерела запалювання 30 Дж, яка для більшості горючих речовин є більшою за насичену енергію, але ще не змінює механізм запалювання, як у випадку з ацетиленом.

За зниження потужності джерела запалювання відбувається звуження концентраційних меж і за деякої мінімальної потужності джерела запалювання, що є характерною для кожної горючої речовини, відбувається змикання нижньої й верхньої концентраційних меж поширення полум'я. Таку потужність називають *мінімальною енергією запалювання*.

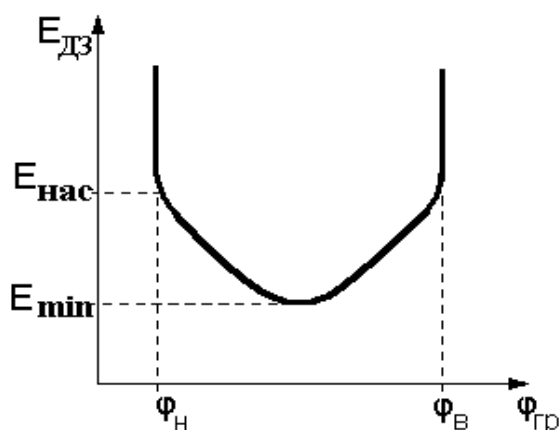


Рисунок 5.8 – Зміна концентраційних меж поширення полум'я залежно від потужності джерела запалювання

Схематично зміну концентраційних меж поширення полум'я горючої системи залежно від потужності електричної іскри зображено на рис. 5.8.

У роботі [94] досліджено вплив енергії джерела запалювання на ймовірність виникнення горіння за показником ширини області вибухонебезпечних концентрацій. Досліди проводилися як за стандартних умов, так і за температури 15°C з використанням в якості джерела запалювання електричних розрядів з енергією іскри 0,7 мДж та 1,0 мДж. Експериментальні дані наведено у таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 – Концентраційні межі поширення полум'я речовин за різних потужностей джерела запалювання

| Речовина | E _{ДЗ} , мДж | φ _Н - φ _В , (ширина області вибухонебезпечних концентрацій), % | | Звуження області вибухонебезпечних концентрацій, % | E _{min} , мДж [35] |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| | | за довідником [35]* | за дослідом | | |
| Пентан | 1,0 | 1,47 - 7,7 (6,23) | 1,3 - 7,7 (6,4) | -2,7 | 0,22 |
| | 0,7 | | 1,7 - 7,0 (5,3) | 15,0 | |
| Гексан | 1,0 | 1,24 - 7,5(6,26) | 1,3 - 6,4 (5,1) | 18,6 | 0,25 |
| | 0,7 | | 1,4 - 5,4 (4,0) | 36,1 | |
| Циклогексан | 1,0 | 1,3 - 7,8 (6,5) | 1,3 - 7,7 (6,4) | 0,2 | 0,22 |
| | 0,7 | | 1,3 - 5,5 (4,2) | 35,4 | |
| Ацетон | 1,0 | 2,7 - 13,0 (10,3) | 3,3 - 9,8 (6,5) | 37,0 | 0,41 |
| | 0,7 | | 4,8 - 9,4 (4,6) | 55,3 | |
| Ізопропіловий спирт | 1,0 | 2,23 - 12,7 (10,47) | 2,3 - 6,0 (3,7) | 64,6 | 0,65 |
| | 0,7 | | 3,0 - 5,2 (2,2) | 88,4 | |

*) – визначено за *насиченої* потужності джерела запалювання

За параметр, що визначає вплив потужності джерела запалювання на концентраційні межі поширення полум'я, прийнято відсоток звуження області вибухонебезпечних концентрацій:

$$\% \Delta \varphi = \frac{\Delta \varphi_{\text{д}} - \Delta \varphi_{\text{ф}}}{\Delta \varphi_{\text{д}}} \cdot 100, \%$$

де $\Delta \varphi_{\text{ф}}$ – фактична ширина області вибухонебезпечних концентрацій за дослідом, %;

$\Delta \varphi_{\text{д}}$ – ширина області вибухонебезпечних концентрацій за довідником [35], %.

Більше звуження області вибухонебезпечних концентрацій при зменшенні енергії іскри спостерігається для речовин з більшим значенням мінімальної енергії запалювання.

Рух газового середовища

Зі збільшенням швидкості руху газового потоку концентраційні межі поширення полум'я звужуються. Це пояснюється тим, що перемішування збільшує тепловідведення від зони реакції і, отже, ускладнює запалювання. Існує критична швидкість натікання газового потоку, за якої відбувається зрив полум'я. Схематично вплив швидкості руху газового середовища на концентраційні межі представлено на рис. 5.9.

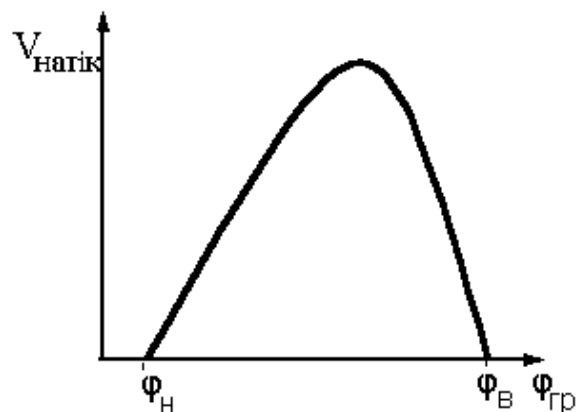


Рисунок 5.9 – Зміна КМПП залежно від швидкості натікання горючої суміші в зону горіння

Враховуючи, що концентраційні межі поширення полум'я можуть змінюватися за зміни зовнішніх умов, для забезпечення пожежної безпеки технологічних процесів, в яких обертаються горючі газо- або пароповітряні суміші, визначають не тільки самі концентраційні межі, але і безпечні концентрації, нижче або вище яких суміш гарантовано не буде запалюватися.

Безпечні концентраційні межі поширення полум'я можна розрахувати за формулами:

$$\varphi_{\text{Нб}} = 0,9(\varphi_{\text{Н}} - 0,7R), \%$$

$$\varphi_{\text{Вб}} = 1,1(\varphi_{\text{В}} + 0,7R), \%$$

де $\varphi_{\text{Нб}}$, $\varphi_{\text{Вб}}$ – відповідно нижня безпечна та верхня безпечна КМПП, %;

$\varphi_{\text{Н}}$, $\varphi_{\text{В}}$ – відповідно нижня та верхня КМПП, %;

R – відтворення методу визначення КМПП за довірчої імовірності 95 %; для методики практичного визначення КМПП R дорівнює 0,3 % для НКМПП і 0,6 % – для ВКМПП, тоді:

$$\varphi_{\text{Нб}} = 0,9(\varphi_{\text{Н}} - 0,21); \quad (5.6)$$

$$\varphi_{\text{Вб}} = 1,1(\varphi_{\text{В}} + 0,42). \quad (5.7)$$

Отже, для горючих газо- або пароповітряних сумішей характерними є області концентрацій, що відображені на рис. 5.10.



Рисунок 5.10 – Концентраційна шкала пожежовибухонебезпеки горючих газоповітряних сумішей:

БК – область безпечних концентрацій;

НК – область небезпечних концентрацій;

ВНК – область вибухонебезпечних концентрацій;

ВБК, ПНК – область вибухобезпечних, але пожежонебезпечних концентрацій.

Практичне значення концентраційних меж поширення полум'я

Концентраційні межі поширення полум'я є найважливішим показником пожежної небезпеки речовин у будь-якому агрегатному стані. КМПП застосовують у наступних випадках:

1. Для порівняльної оцінки пожежної небезпеки декількох речовин.

Наприклад, концентраційні межі бутану C_4H_{10} – 1,8–9 %; бутену C_4H_8 – 1,6–10 %; вінілацетилену C_4H_4 – 1,8–53,2 %. Із порівняння цих даних можна зробити висновок, що найбільш пожежонебезпеч-

ним є вінілацетилен, оскільки він у більш широкому діапазоні утворює вибухонебезпечні концентрації.

2. Для оцінки пожежної небезпеки фактичної концентрації парогазових систем (згідно зі схемою, поданою на рис. 5.10).

Наприклад, для того щоб визначити міру пожежної небезпеки пароповітряної суміші бензолу з концентрацією 4 %, необхідно порівняти дану фактичну концентрацію з концентраційними межами поширення полум'я. У бензолу КМПП становлять 1,4–7,1 %, отже фактична концентрація пари є вибухонебезпечною.

3. Для визначення вибухобезпечних концентрацій парів і газів всередині технологічного обладнання.

За концентрацій горючої речовини $\varphi_{\text{факт}} < \varphi_{\text{нб}}$ можна проводити відкриті вогневі роботи і використовувати горючі речовини у відкритому технологічному процесі, а при $\varphi_{\text{факт}} > \varphi_{\text{вб}}$ можна використовувати горючу речовину у технологічному процесі лише за умови гарантованої відсутності доступу повітря.

4. При розробці заходів щодо забезпечення пожежної небезпеки вентиляційних систем, для розрахунку гранично допустимих вибухобезпечних концентрацій газів ($\varphi_{\text{без}} < \varphi_{\text{нб}}$).

Отже, питання виробничої безпеки можуть бути вирішені тільки на основі знання концентраційних меж поширення полум'я. Величини КМПП не є постійними величинами для речовин і залежать від фізичних характеристик середовища, виду реагентів, концентрації інертних добавок та інших чинників. Для безпечної експлуатації технологічного обладнання, що містить парогазові системи, необхідно знати безпечні КМПП.

§ 5.3 Визначення концентраційних меж поширення полум'я

Існують розрахункові та експериментальні методи визначення концентраційних меж поширення полум'я.

Для експериментального визначення концентраційних меж застосовують різні прилади, але найбільш поширеним для визначення меж запалювання газоподібних вуглеводневих горючих за кімнатних температур і атмосферного тиску є прилад КП (рис. 5.11).

Основою приладу є реакційна посудина 3, виконана з термостійкого скла, з вмонтованими електродами для створення електричного розряду як джерела запалювання.

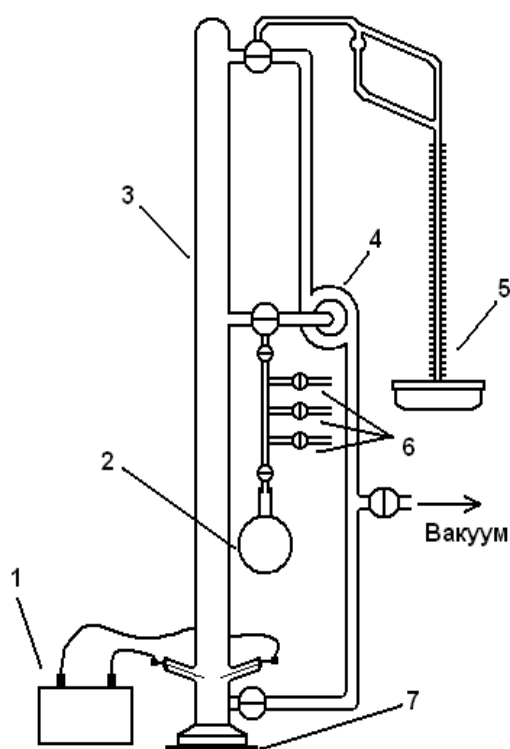


Рисунок 5.11 – Прилад КП [35] для визначення концентраційних меж поширення полум'я:

1 – високоевольтний індуктор; 2 – випарник для горючих рідин; 3 – реакційна труба; 4 – насос-мішалка; 5 – ртутний манометр; 6 – крани подавання компонентів газової суміші; 7 – пришліфована пластинка

ра 5. Після подачі горючого газу або компонентів газової суміші систему заповнюють повітрям до вирівнювання тиску з атмосферним і на кілька хвилин вмикають мішалку 4 для перемішування газової суміші. Після 1–2 хвилин витримки знімають пришліфовану пластинку 7 і одразу проводять запалювання газової суміші від високоевольтного індуктора 1. Під час випробування пари рідини компоненти горючої суміші слід подавати уникаючи конденсації пари всередині приладу.

Більш точні дослідження останніх років показали, що концентраційні межі, за яких відбувається самовільне *поширення полум'я*, не співпадають із концентраційними межами, за яких взагалі можливе *виникнення горіння*. При розташуванні джерела запалювання у верхній частині горючої суміші відбувається *поширення полум'я*

Реакційна посудина має бути достатньої довжини, щоб можна було пересвідчитись, що полум'я, яке виникло, може поширюватись по суміші скільки завгодно далеко від джерела запалювання, і діаметр посудини повинен бути достатньо великим для виключення гасячого впливу стінок. Для звичайних горючих газів використовують трубу діаметром 5 см і довжиною 1,5 м; енергія джерела запалювання має бути на декілька порядків вищою за мінімальну для суміші із граничним значенням концентрації. Відтворюваність дослідів суттєво залежить від якості перемішування компонентів досліджуваної суміші.

Для приготування газової суміші із системи відкачують повітря до остаточного тиску 0,5–1,0 кПа і через крани 6 подають розраховану кількість газу. Дозування газу, який подають у реакційну трубу, здійснюють за показаннями ртутного манометра 5.

зверху вниз. За рахунок впливу сил природної конвекції на процес тепло- і масопередачі під час горіння, значна частина тепла, що виділилася при горінні, поступає не до свіжої горючої суміші, а уноситься із продуктами горіння вгору. Існують такі граничні концентрації суміші, які запалюються, але полум'я від точки запалювання або не поширюється, або поширення горіння йде тільки в горизонтальному напрямку, після чого полум'я згасне, не поширюючись на шари газової суміші, що лежать нижче.

У практичній діяльності частіше доводиться стикатися з *розрахунковими* методами визначення КМПП.

Критичні умови, що пов'язані з появою і поширенням полум'я, залежать від співвідношення між тепловиділенням за рахунок окислювальної реакції у системі та тепловіддачею у навколишнє середовище. Встановлено, що для більшості вуглеводневих горючих речовин тепло, яке виділяється під час горіння газоповітряних сумішей, в яких вміст горючої речовини дорівнює нижній концентраційній межі поширення полум'я, є приблизно постійною величиною (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Гранична теплота згоряння газоповітряних сумішей

| Горючий газ | Об'ємна теплота згоряння речовини, кДж·м ⁻³ | Нижня КМПП, % | Об'ємна теплота згоряння суміші, кДж·м ⁻³ |
|-------------|--------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| Метан | 35 875 | 5,0 | 1793 |
| Етан | 60 959 | 3,0 | 1790 |
| Пропан | 85 015 | 2,2 | 1877 |
| Бутан | 110 809 | 1,86 | 2053 |
| Етен | 59 104 | 3,1 | 1827 |
| Пропен | 86 088 | 2,0 | 1718 |
| Бутен | 105 462 | 1,7 | 1802 |
| Ацетилен | 56 091 | 3,28 | 1793 |

Отже, нижню КМПП вуглеводнів можна визначити з умови мінімальної енергії, необхідної для підтримування процесу горіння. Якщо припустити, що кількість тепла, яка виділяється під час горіння граничних бідних сумішей, приблизно дорівнює 1830 кДж·м⁻³, то з пропорції:

$$100 \% \text{ горючої речовини} \quad \text{—} \quad Q''_{\text{н}}$$

$$\varphi_{\text{н}} \quad \text{—} \quad Q''_{\text{кр}}$$

можна визначити НКМПП за формулою:

$$\varphi_{\text{H}} = 100 \frac{Q''_{\text{кр}}}{Q''_{\text{H}}} = \frac{183000}{Q''_{\text{H}}}, \% \quad (5.8)$$

Нижню концентраційну межу поширення полум'я в об'ємних відсотках для індивідуальних речовин, що складаються з атомів С, Н, О, N, S, Si, P, Cl, F, можна розрахувати за формулою:

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{100}{1 + h_{\text{f}} \Delta H_{\text{f}}^{\circ} + \sum_j h_j m_j + \sum_s h_s l_s}, \% \quad (5.9)$$

де h_{f} – параметр теплоти утворення горючої речовини, моль·кДж⁻¹;
 $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ – теплота утворення горючої речовини у газоподібному стані, кДж·моль⁻¹;

h_j – параметр j -го елемента в молекулі горючої речовини, характеризує енергетичний внесок елемента;

m_j – число атомів j -го елемента в молекулі горючої речовини;

h_s – параметр s -го типу хімічного зв'язку в молекулі горючої речовини, характеризує енергетичний внесок даного типу зв'язку;

l_s – число хімічних зв'язків s -го типу в молекулі речовини.

Параметри h_{f} , h_j розраховують для речовин даного класу в даному окислювальному середовищі з припущення, що адіабатична температура горіння бідних граничних сумішей є для речовин одного класу величиною приблизно однаковою й дорівнює 1500 К. Значення цих параметрів наведені у таблиці 5.10.

Таблиця 5.10 – Значення коефіцієнтів h_{f} , h_j , моль·кДж⁻¹ для визначення нижньої КМПП за хімічним складом горючої речовини

| | | | |
|----------------|--------|-----------------|--------|
| h_{f} | 0,0399 | h_{S} | 10,602 |
| h_{C} | 3,929 | h_{Si} | 34,352 |
| h_{H} | 4,476 | h_{P} | 27,944 |
| h_{O} | -0,522 | h_{F} | 5,283 |
| h_{N} | -0,494 | h_{Cl} | -1,767 |

Відносне середнє квадратичне відхилення розрахункових значень нижньої КМПП від експериментальних даних при використанні коефіцієнтів відповідно до табл. 5.10 не перевищує 6 %.

Якщо молекула горючої речовини має у своєму складі тільки атоми С, Н, О, N, Cl, то доцільно розраховувати нижню концентраційну межу поширення полум'я такої речовин за формулою (5.9) з урахуванням значень коефіцієнтів h_f і h_j , поданих у таблиці 5.11.

Таблиця 5.11 – Значення коефіцієнтів h_f , h_j , h_s , моль·кДж⁻¹ для визначення НКМПП за хімічним складом горючої речовини у відсутності гетероатомів

| h_f | h_j | | | | | h_s | |
|--------|-------|-------|--------|--------|----------|-----------------|------------------------------------------|
| | h_C | h_H | h_O | h_N | h_{Cl} | $h_{C\equiv C}$ | $h_{-C\underset{O}{\underset{ }{V}}C-}$ |
| 0,0246 | 9,134 | 2,612 | -0,522 | -0,494 | -3,57 | 7,88 | 6,50 |

Відносне середнє квадратичне відхилення розрахунку за формулою (5.9) не перевищує 9 %.

Для деяких класів органічних сполук похибка розрахунку нижньої КМПП за формулою (5.9) може бути зменшена, якщо використовувати значення коефіцієнтів, наведених у табл. 5.12.

Таблиця 5.12 – Значення коефіцієнтів h_f , h_j , моль·кДж⁻¹ для визначення нижньої КМПП за формулою (5.9) для деяких класів речовин ($h_s = 0$ моль·кДж⁻¹)

| Клас сполук | h_f | h_j | | |
|-----------------------|--------|-------|-------|--------|
| | | h_C | h_H | h_O |
| Алкани | 0,0399 | 3,919 | 4,483 | – |
| Алкени | 0,0419 | 4,141 | 4,727 | – |
| Спирти | 0,0432 | 4,287 | 4,889 | -0,522 |
| Ароматичні вуглеводні | 0,0489 | 4,904 | 5,569 | – |

Спрощений розрахунок нижньої КМПП органічних та елементоорганічних сполук можна провести з урахуванням адитивних внесків хімічних елементів і зв'язків різного типу за формулою:

$$\varphi_H = \frac{100}{\sum_j h_j m_j + \sum_s h_s l_s}, \% \quad (5.10)$$

де h_j – параметр j -го елемента в молекулі речовини;
 m_j – число атомів j -го елемента в молекулі речовини;
 h_s – параметр s -го типу хімічного зв'язку в молекулі речовини;
 l_s – число хімічних зв'язків s -го типу в молекулі речовини.

Коефіцієнти h_j та h_s наведені у таблиці 5.13.

Таблиця 5.13 – Значення коефіцієнтів h_j , h_s для визначення нижньої КМПП за формулою (5.10)

| h_j | | | | | | | | | h_s |
|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------------|----------|---------------|-----------------|
| h_C | h_H | h_O | h_N | h_S | h_{Si} | h_F | h_{Cl} | h_J, h_{Br} | $h_{C\equiv C}$ |
| 10,1 | 1,5 | -2,2 | 0,8 | 10,9 | 1,3 | -2,6* (-4,2**) | -1,0 | 0 | 16,84 |

*) якщо $m_H \geq m_F$; **) якщо $m_H < m_F$.

За цими ж коефіцієнтами можна провести розрахунок нижньої КМПП бромовмісних сполук, яка не підкоряється загальній залежності, а визначається за формулою:

$$\varphi_H = \frac{88,3 + 226 \frac{n_{Br}}{n_C}}{\sum_j h_j m_j}, \% \quad (5.11)$$

де n_{Br} , n_C – відповідно число атомів броду та карбону в молекулі горючої речовини.

Найменші похибки розрахунку НКМПП спостерігаються для органічних та хлорорганічних сполук, однак досить висока точність зберігається і для елементоорганічних сполук, які містять F, J, S, Si. Наведені формули не дозволяють розрахувати нижню КМПП водню, гідразину, сірководню, сірководню, сірководню, сірководню, кінетика горіння яких та адіабатична температура горіння суттєво відрізняються від аналогічних параметрів більшості органічних сполук. Така залежність спостерігається і для бромовмісних сполук, які, до того ж, мають властивості інгібувати процес окиснення [36].

Більш простим методом розрахунку як нижньої, так і верхньої об'ємної концентраційної межі є емпіричний метод за формулою:

$$\varphi_{H(b)} = \frac{100}{a\beta + b}, \% \quad (5.12)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт реакції горіння даної речовини в суміші з повітрям;

a , b – константи, що визначають для нижньої і верхньої КМПП із таблиці 5.14 та для верхньої КМПП залежать від значення β .

Таблиця 5.14 – Коефіцієнти a , b для визначення КМПП за формулою (5.12)

| Область застосування | | Константи | |
|----------------------|--------------------|-----------|-------|
| | | a | b |
| для НКМПП | | 8,684 | 4,769 |
| для ВКМПП | при $\beta \leq 8$ | 1,55 | 0,56 |
| | при $\beta > 8$ | 0,768 | 6,554 |

Для більш точного визначення концентраційних меж поширення полум'я необхідно враховувати вплив хімічної будови горючої речовини на схильність її до окиснення.

Для розрахунку концентраційних меж за будовою горючої речовини використовують наступну формулу:

$$\varphi_{н(в)} = \frac{100}{\sum_s h_s \ell_s}, \% \quad (5.13)$$

де $\varphi_{н(в)}$ – нижня або верхня КМПП;

ℓ_s – число s -их структурних груп у хімічній формулі речовини;

h_s – внесок s -ої структурної групи, що визначають для нижньої і верхньої КМПП за таблицею 5.15.

Таблиця 5.15 – Коефіцієнти h_s для визначення концентраційних меж поширення полум'я за хімічною будовою горючої речовини

| Вид структурної групи | h_s | |
|-----------------------|-------|-------|
| | НКМПП | ВКМПП |
| C – C | 3,75 | –0,84 |
| C = C | 11,10 | 0,24 |
| C \equiv C | 31,05 | 1,93 |
| C – H | 4,47 | 1,39 |
| C – O | 0,90 | –1,40 |
| C = O | 3,12 | 1,31 |
| C – N ³ | 2,27 | –1,77 |
| C – Cl | 0,71 | 0,71 |
| O – H | 0,52 | 1,25 |
| N – H | 1,90 | 0,69 |
| N – N | 13,84 | 13,84 |
| ароматичне кільце | 44,13 | 5,34 |

Похибка розрахунку за формулою (5.13) не перевищує 9 %.

У тих випадках, коли у виробництві використовується кілька різних горючих речовин і вони утворюють складну горючу суміш, концентраційні межі такої суміші розраховують користуючись *правилом Ле-Шательє*, основою якого є припущення, що декілька газоповітряних сумішей з концентрацією горючої речовини, рівною межі займання, при змішуванні утворюють суміш, граничну за горючістю; іншими словами, горючі властивості складної суміші адитивні:

$$\varphi_{\text{н(в)}}_{\text{сум}} = \frac{\sum \varphi_i}{\sum \varphi_{\text{н(в)}}_i}, \%, \quad (5.14)$$

де $\varphi_{\text{н(в)}}_i$ – нижня або верхня КМПП i -го горючого компонента суміші, %;

φ_i – вміст i -го компонента в суміші, %.

Досвід показує, що правило Ле-Шательє виконується не завжди, а тільки в тих випадках, коли перетворення в полум'ї кожного компонента не впливає каталітично одне на одного. Правило не виконується для багатих повітряних сумішей горючих речовин, які сильно відрізняються за своєю хімічною активністю або можуть взаємодіяти між собою.

Відносне середнє квадратичне відхилення розрахункових значень КМПП сумішей від експериментальних даних при використанні формули (5.14) може досягати 30 %. Похибка розрахунку буде тим меншою, чим ближчими є значення адіабатичної температури горіння індивідуальних компонентів, і збільшується, якщо горюча суміш має у своєму складі оксид карбону (II), водень, метан, а також пари діетилового ефіру, ацетону або сірковуглецю.

Концентраційні межі поширення полум'я суміші горючих газів із негорючими можна визначити перерахунком КМПП, встановлених за формулою Ле-Шательє (5.14) для горючої складової газової суміші, за формулою:

$$\varphi_{H(B)_{\text{сум}}} = \frac{100\varphi_{H(B)_{\text{гор}}} \left(1 + \frac{\varphi_{\Sigma_{\text{нг}}}}{100 - \varphi_{\Sigma_{\text{нг}}}} \right)}{100 + \frac{\varphi_{H(B)_{\text{гор}}}}{100 - \varphi_{\Sigma_{\text{нг}}}}}, \%, \quad (5.15)$$

де $\varphi_{H(B)_{\text{гор}}}$ – нижня або верхня КМПП, встановлені за формулою Ле-Шательє (5.14) для горючої складової газової суміші, %;

$\varphi_{\Sigma_{\text{нг}}}$ – сумарна концентрація негорючих компонентів у газовій суміші, %.

Більш точний розрахунок враховує теплофізичні властивості негорючих газів, що входять до складу суміші, та відповідний ефект флегматизації.

Нижню КМПП сумішей горючих речовин з негорючими можна розрахувати за формулою:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{100}{1 + n_{\text{пов}}}, \%, \quad (5.16)$$

де $n_{\text{пов}}$ – питоме дійсне число молів повітря, що відповідає 1 молу вихідної суміші за нижньої КМПП, визначають за формулою:

$$n_{\text{пов}} = \sum_{k=1}^{\ell} \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{нк}}} - \frac{\left(\sum_{k=1}^{\ell} \varphi_k + \sum_{j=1}^m \varphi_j c_j \right)}{100}, \text{ моль моль}^{-1}, \quad (5.17)$$

де ℓ, m – число горючих (k) та негорючих (j) компонентів суміші відповідно;

φ_k – вміст k-го горючого компонента у суміші, %;

$\varphi_{\text{нк}}$ – нижня КМПП k-го горючого компонента суміші, %;

φ_j – вміст j-го негорючого компонента у суміші, %;

c_j – коефіцієнт, що характеризує j-ий негорючий компонент ($c_{\text{CO}_2} = 0,988$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,590$, $c_{\text{N}_2} = 1,247$).

Формула (5.16) є справедливою для розрахунку нижньої КМПП сумішей горючих газів, до складу яких входять С, Н, О, N, з негорючими газами CO_2 , H_2O , N_2 за початкової температури 25 °С, за умов, що компоненти суміші не вступають у взаємодію за почат-

кової температури і суміш не містить більше 75 % водню. Похибка розрахунку становить не більше 30 %.

Розрахунок *верхньої* КМПП суміші горючих газів із негорючими враховує ефект флегматизації:

$$\varphi_{\text{в сум}} = \frac{100}{\sum_{k=1}^{\ell} \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{в}k}} + \sum_{j=1}^m \frac{\varphi_j}{\varphi_{\text{в}j}}}, \% \quad (5.18)$$

де ℓ, m – число горючих (k) та негорючих (j) компонентів суміші відповідно;

φ_k – вміст k -го горючого компонента у суміші, %;

$\varphi_{\text{в}k}$ – верхня КМПП k -го горючого компонента суміші, %;

φ_j – вміст j -го негорючого компонента у суміші, %;

$\varphi_{\text{в}j}$ – умовне значення верхньої КМПП j -го негорючого компонента суміші, %.

Умовне значення верхньої КМПП негорючого компонента розраховують за формулою:

$$\varphi_{\text{в}j} = \frac{\varphi_{\text{фл}}}{\left[1 - \frac{\sum_{k=1}^{\ell} \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{в}k}}}{\sum_{k=1}^{\ell} \frac{\varphi_k}{\varphi_{\text{н}k}}} (1 - K_{\text{фл}}) \right]}, \quad (5.19)$$

де $K_{\text{фл}}$ – коефіцієнт флегматизації;

$\varphi_{\text{н}k}, \varphi_{\text{в}k}$ – нижня та верхня КМПП k -го горючого компонента суміші, %;

$\varphi_{\text{фл}}$ – мінімальна флегматизуюча концентрація j -го негорючого компонента в суміші; розраховують за формулою:

$$\varphi_{\text{фл}} = 100 \frac{h_f \Delta H_{\text{f сер}}^{\circ} + h'_{\text{ф}} + \sum h'_i n_{i \text{ сер}}}{h''_{\text{ф}} - 1 + \sum h''_i n_{i \text{ сер}}}, \% \quad (5.20)$$

де $\Delta H_{\text{f сер}}^{\circ}$ – середня стандартна теплота утворення горючих складових даної суміші, кДж моль⁻¹;

$n_{i\text{сер}}$ – середнє число атомів i -го типу в горючих компонентах суміші;

h_f, h_ϕ, h_i – коефіцієнти, які відповідають даному негорючому газу та атомам у складі горючої речовини; визначають за таблицею 5.16.

Таблиця 5.16 – Коефіцієнти формули визначення мінімальної флегматизуючої концентрації негорючих компонентів

| Коефіцієнти | Значення коефіцієнтів при розведенні | | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | N ₂ | H ₂ O (пара) | CO ₂ |
| $h'_f, \text{ моль} \cdot \text{кДж}^{-1}$ | $0,865 \cdot 10^{-2}$ | $0,802 \cdot 10^{-2}$ | $0,736 \cdot 10^{-2}$ |
| h'_ϕ | 1,256 | 0,780 | 0,584 |
| h'_C | 2,528 | 1,651 | 1,292 |
| h'_H | 0,759 | 0,527 | 0,427 |
| h'_O | 0,197 | 0,446 | 0,570 |
| h'_N | -0,151 | -0,147 | -0,133 |
| h''_ϕ | 2,800 | 2,236 | 2,020 |
| h''_C | 5,946 | 5,000 | 4,642 |
| h''_H | 1,486 | 1,250 | 1,160 |
| h''_O | -2,973 | -2,500 | -2,321 |
| h''_N | 0 | 0 | 0 |

Середню теплоту утворення горючих складових суміші та середнє число атомів даного типу розраховують як узагальнені параметри для суміші горючих газів:

$$\Delta H_{f\text{сер}}^o = \frac{\sum_k \Delta H_{fk}^o \phi_k}{\sum_k \phi_k}, \quad (5.21)$$

$$n_{i\text{сер}} = \frac{\sum_k n_{ik} \phi_k}{\sum_k \phi_k}, \quad (5.22)$$

де ΔH_{fk}^o – стандартна теплота утворення k -го горючого компонента суміші, кДж моль⁻¹;

n_{ik} – число атомів i -го типу в k -му горючому компоненті.

Для сумішей органічних речовин, окремо взятих молекулярного водню або оксиду карбону (II) CO коефіцієнти флегматизації $K_{фл}$ при використанні різних розріджувачів наведені в табл. 5.17.

Таблиця 5.17 – Значення коефіцієнта флегматизації $K_{фл}$

| Флегматизатор | Флегматизація процесу горіння | | |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------|-------|
| | органічних речовин | H ₂ | CO |
| Азот N ₂ | 0,100 | 0,003 | 0,020 |
| Діоксид карбону CO ₂ | 0,190 | 0,018 | 0,096 |
| Водяна пара H ₂ O | 0,160 | - | - |

Якщо у складі суміші наявні молекулярний водень H₂ або оксид карбону (II) CO, розрахунок коефіцієнта флегматизації проводять за формулою:

$$K_{фл} = \frac{\sum_{k=1}^l \varphi_k}{\sum_{k=1}^l \frac{\varphi_k}{K_{фл_k}}}, \quad (5.23)$$

де $K_{фл_k}$ – коефіцієнт флегматизації k-го горючого компонента суміші даним флегматизатором.

Концентрація газоподібних горючих речовин у суміші з повітрям може бути визначена як об'ємна, так і масова величина. Об'ємну концентрацію вимірюють у відсотках; вона показує, яку частку об'єму займає у суміші горючий газ або пара. Масову концентрацію вимірюють у $г \cdot м^{-3}$ або $кг \cdot м^{-3}$; вона показує, яка маса горючого газу або пари міститься в одиниці об'єму суміші. Зв'язок між об'ємною концентрацією φ та масовою φ' газу або пари можна виразити формулою:

$$\varphi' = \varphi \frac{\mu}{100V_{\mu}}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \quad \text{або} \quad \varphi' = \varphi \frac{10\mu}{V_{\mu}}, \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}. \quad (5.24)$$

Для визначення пожежовибухонебезпеки пилу використовують лише показник масової концентрації.

Всі запропоновані методи розрахунку об'ємних концентраційних меж припускають їх використання за стандартних значень атмос-

ферного тиску і температури ($P_{\text{атм}} = 101,3$ кПа, $T_{\text{поч}} = 298$ К) та за умови, що окисником є повітря. Однак на практиці зустрічаються випадки, коли вибухонебезпечні суміші можуть утворюватися за підвищених температур і тиску, а також у середовищі, збагаченому киснем або негорючими газами. Існують методи перерахунку КМПП, в яких використовуються значення КМПП, отримані за стандартних умов.

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розрахувати нижню концентраційну межу поширення полум'я етиленгліколю $C_2H_6O_2$, якщо його молярна теплота згоряння дорівнює $1199,7$ кДж·моль⁻¹.

Розв'язання

1. Розраховуємо нижчу об'ємну теплоту згоряння етиленгліколю за стандартних умов:

$$Q_n'' = \frac{Q_n \cdot 1000}{V_\mu} = \frac{1199,7 \cdot 1000}{24,4} = 49168 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-3}.$$

2. Розраховуємо нижню концентраційну межу поширення полум'я етиленгліколю:

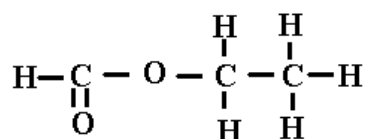
$$\varphi_n = \frac{Q_{\text{кр}}'' \cdot 100}{Q_n''} = \frac{1830 \cdot 100}{49168} = 3,7 \%$$

Висновок: розрахункове значення нижньої концентраційної межі поширення полум'я етиленгліколю дорівнює 3,7 %.

Задача 2. Провести розрахунок концентраційних меж поширення полум'я для етилформіату $C_3H_6O_2$, враховуючи структуру горючої речовини.

Розв'язання

1. Записуємо структурну формулу етилформіату та виписуємо значення внесків s-х структурних груп h_s :



| Вид структурної групи | Кількість груп | h_s | |
|-----------------------|----------------|-------|-------|
| | | НКМПП | ВКМПП |
| C-C | 1 | 3,75 | -0,84 |
| C-H | 6 | 4,47 | 1,39 |
| C-O | 2 | 0,90 | -1,40 |
| C=O | 1 | 3,12 | 1,31 |

2. Розраховуємо концентраційні межі поширення полум'я етилформіату:

$$\varphi_n = \frac{100}{3,75 \cdot 1 + 4,47 \cdot 6 + 0,90 \cdot 2 + 3,12 \cdot 1} = 2,8 \%,$$

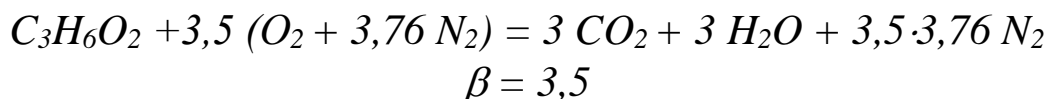
$$\varphi_v = \frac{100}{(-0,84) \cdot 1 + 1,39 \cdot 6 + (-1,40) \cdot 2 + 1,31 \cdot 1} = 16,6 \%.$$

Висновок: область вибухонебезпечних концентрацій для етилформіату знаходиться в межах від 2,8 до 16,6 %.

Задача 3. Розрахувати об'ємні КМПП пари етилформіату $C_3H_6O_2$.

Розв'язання

1. Складаємо рівняння реакції горіння етилформіату та визначаємо стехіометричний коефіцієнт β :



2. Розраховуємо концентраційні межі поширення полум'я, враховуючи коефіцієнти a та b таблиці 5.9:

$$\varphi_n^o = \frac{100}{8,684 \cdot 3,5 + 4,679} = 2,8 \%;$$

$$\varphi_v^o = \frac{100}{1,55 \cdot 3,5 + 0,56} = 16,7 \%.$$

Висновок: область вибухонебезпечних концентрацій етилформіату лежить між 2,8 % та 16,7 %.

Питання для самостійної перевірки знань

1. Які загальні закономірності виникнення горіння?
2. Які існують види виникнення горіння?
3. Які загальні умови виникнення горіння?
4. У чому полягає сутність концентраційних меж поширення полум'я?
5. Як теплова та ланцюгова теорії пояснюють наявність концентраційних меж поширення горіння?
6. Які фактори і як саме вони впливають на зміну концентраційних меж поширення полум'я?
7. Як КМПП залежать від виду горючої речовини?
8. Як впливає склад окисного середовища на КМПП?
9. Які чинники впливають на мінімальну вибухонебезпечну концентрація кисню?
10. Що розуміють під флегматизуючою концентрацією?
11. Які існують ступені пожежовибухонебезпеки горючих газоповітряних сумішей?
12. Які фактори зменшують або збільшують вибухонебезпеку горючих сумішей?
13. Які існують напрямки практичного застосування концентраційних меж поширення полум'я?
14. Які існують методи визначення концентраційних меж поширення полум'я?
15. У чому полягає особливість розрахунку КМПП сумішей горючих газів із негорючими домішками?

ГЛАВА 6. САМОСПАЛАХУВАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

Літературні джерела: 1, 3, 4, 8, 12, 15, 17, 18, 20, 21, 29, 30, 33-35, 41, 62-70, 72, 75, 76, 79-81, 89, 103.

Якщо головним предметом розгляду є безпосередньо процес самоприскорення реакції, незалежно від властивостей початкового імпульсу, то процес виникнення горіння прийнято називати самоспалахуванням.

Самоспалахування – процес виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості хімічної реакції окиснення під впливом нагрівання всієї горючої системи до критичної температури без дії джерела запалювання.

Процес самоспалахування є найбільш науково розробленим і легко описується математично. В основі процесу самоспалахування лежить особливість кінетики хімічних реакцій окиснення – нерівномірність зміни швидкості протікання реакції залежно від зміни параметрів системи (температури та концентрації каталізуючих компонентів). Реакції горіння “вибухоподібно” змінюють швидкість протікання за незначної зміни будь-якого з цих параметрів.

Розглянемо основні положення теплової та ланцюгової теорій самоспалахування.

§ 6.1 Теплова теорія самоспалахування

Розглянемо основні процеси, які відбуваються в горючій системі під час виникнення горіння. Візьмемо найпростіший випадок, коли горюча речовина знаходиться у газоподібному стані, а суміш з окисником вже утворена у необхідному співвідношенні. Така система є гомогенною. Розглянемо, як змінюється температура системи з часом, якщо на неї впливає тепловий імпульс будь-якої природи (рис. 6.1).

Якщо негорючий газ із початковою температурою T_0 помістити в нагріте середовище зі сталою температурою T_1 , то через деякий проміжок часу температура вихідного газу стане рівною T_1 . Період часу, за який відбудеться вирівнювання температури, залежить від маси, теплоємності, теплопровідності та початкової температури вихідного матеріалу. Графічно зміну температури газу в часі можна зобразити кривою 1 на рис. 6.1. За відносно низьких температур по-

дібна поведінка є характерною і для горючих систем, бо незначне збільшення температури не призведе до протікання хімічних перетворень у горючій системі.

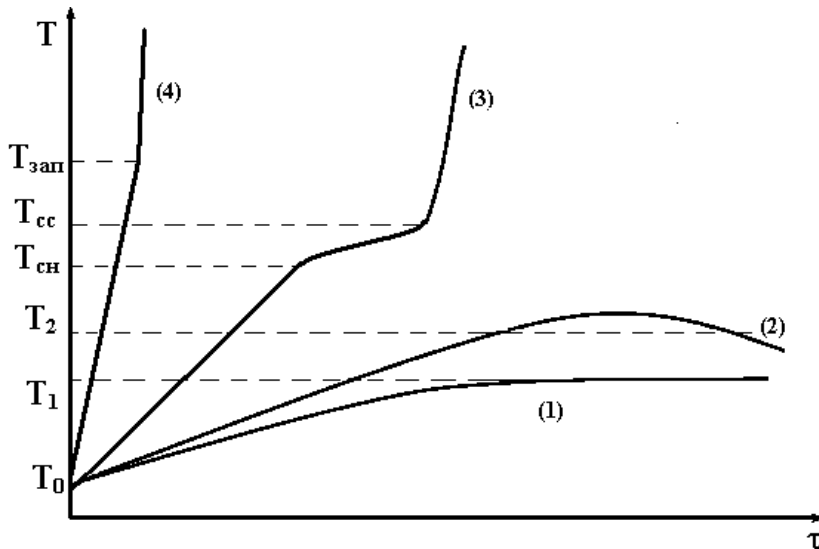


Рисунок 6.1 – Зміна температури системи з часом залежно від потужності впливу теплового імпульсу

Якщо горючу систему нагріти до більш високої температури T_2 , то в ній процеси окиснення, що супроводжуються виділенням теплоти, починають протікати з більшою інтенсивністю. Додаткова кількість теплоти призводить до певного додаткового розігрівання системи і деякого збільшення температури; виникає різниця температур між системою і навколишнім середовищем. Наявність різниці температур зумовлює появу тепловіддачі. З часом підвищення температури внаслідок самонагрівання системи може припинитися і навіть температура може почати зменшуватися, якщо за несприятливих умов або через поступове витрачання компонентів системи інтенсивність тепловиділення зменшиться і швидкість розсіювання теплоти почне перевищувати швидкість тепловиділення. За таких умов реакції окиснення, що почалися в системі, можуть завершитися лише процесом самонагрівання (крива 2) без переходу до процесу горіння.

Проте якщо температура, до якої нагрівають всю систему, є достатньо високою, то інтенсивність виділення теплоти буде перевищувати інтенсивність тепловіддачі, виникає процес самонагрівання, який, у свою чергу, може призвести до появи горіння (крива 3). Отже, *температура самонагрівання* – це найменша температура

горючої системи, за якої за сприятливих умов виникає самовільне самонагрівання системи, що завершується виникненням горіння.

Різке збільшення температури навколишнього середовища, у порівнянні з температурою початку самонагрівання, сприяє більш інтенсивному зростанню температури горючої системи (крива 4). За збільшення різниці температур системи і навколишнього середовища зростають втрати тепла, що виділяється під час реакції. Температура системи може підвищуватися, доки швидкість тепловиділення перевищує швидкість тепловіддачі. Коли температура системи досягне $T_{зап}$, відбудеться її запалювання. Для цього необхідний вплив джерела запалювання, яке має достатньо високу температуру та енергію.

Якщо горючу суміш всю цілком нагрівати до критичної температури, то у певний момент часу відбувається різке, стрибкоподібне зростання температури за рахунок саморозігрівання; при цьому система самостійно, без додаткового зовнішнього втручання, спалахує. Поява полум'яного горіння за рахунок різкого збільшення швидкості екзотермічних реакцій називається *самоспалахуванням*.

Якісні уявлення Вант-Гоффа про займання як тепловий саморозгін реакції набули кількісного трактування у відомих роботах, присвячених теорії теплового вибуху, М. М. Семенова, Д. А. Франк-Каменецького, О. М. Тодеса та інших вчених.

6.1.1 Теплова теорія самоспалахування М. М. Семенова

Принциповим положенням теплової теорії М. М. Семенова є те, що до аналізу, здавалося б, суто нестационарного процесу, яким є процес самоспалахування, застосовується стаціонарний підхід. Умова появи нестационарного режиму (*вибуху*) формулюється як умова порушення стаціонарного режиму, тобто неможливість протікання повільної реакції з тепловиділенням у системі, що урівноважується тепловіддачею від системи у навколишнє середовище. Теорія виходить із визначення таких критичних умов виникнення горіння.

Основні положення *теплової теорії самоспалахування* М. М. Семенова:

1. Горюча система, яка складається з окисника і горючого газу у певному співвідношенні (концентрація горючої речовини в суміші лежить у межах від нижньої до верхньої концентраційної межі),

знаходиться у посудині об'ємом $V_{гс}$ у середовищі, нагрітому до температури T_0 .

2. В системі відбувається тепловиділення, зумовлене наявністю екзотермічної хімічної реакції окиснення, протікання якої не супроводжується значною зміною концентрацій реагуючих компонентів, а збільшення швидкості хімічної реакції відбувається лише за рахунок збільшення температури в системі.

3. Тепловіддача від системи відбувається у навколишнє середовище через стінки посудини з поверхнею $S_{тв}$ за рахунок конвекції.

4. Температура та швидкість хімічної реакції по всьому об'єму реакційної посудини є однаковими (однорідне поле температур та швидкостей реакції).

5. Критична умова спалахування відповідає рівності швидкості тепловиділення та швидкості тепловіддачі від реагуючого газу в навколишнє середовище.

Схематично положення теплової теорії самоспалахування М. М. Семенова подані на рис. 6.2.

Зміна температури системи з часом буде залежати від співвідношення інтенсивностей тепловиділення від хімічної реакції й тепловіддачі у навколишнє середовище:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q(+)-q(-)}{\rho C_v},$$

де $q(+)$ – інтенсивність виділення тепла в системі внаслідок протікання хімічної реакції окиснення;

$q(-)$ – інтенсивність віддачі тепла від системи в навколишнє середовище;

ρ – густина системи;

C_v – теплоємність системи за постійного об'єму.

Умова стаціонарного протікання реакції ($T = \text{const}$, $\frac{dT}{dt} = 0$) полягає у рівності інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$.

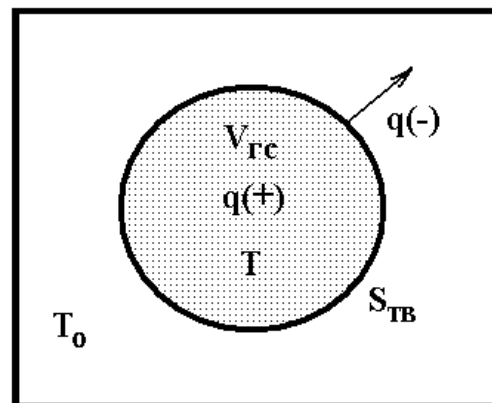


Рисунок 6.2 – Схематичне відображення умов теплового самоспалахування горючої суміші (за теорією М. М. Семенова)

Інтенсивність тепловиділення в об'ємі $V_{\text{гс}}$ зумовлена швидкістю протікання екзотермічної реакції:

$$q(+)=Q_{\text{н}}V_{\text{гс}}\varpi_{\text{хр}},$$

$$q(+)=Q_{\text{н}}V_{\text{гс}}\varphi_{\text{гр}}^m\varphi_{\text{ок}}^nk_0\exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right) \quad (6.1)$$

де $Q_{\text{н}}$ – нижча теплота згоряння горючої речовини;

$V_{\text{гс}}$ – об'єм горючої системи;

$\varphi_{\text{гр}}$ – концентрація горючої речовини;

$\varphi_{\text{ок}}$ – концентрація окисника;

m, n – стехіометричні коефіцієнти відповідно при горючій речовині й окиснику в реакції горіння;

k_0 – константа швидкості хімічної реакції;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації;

R – універсальна газова стала;

T – температура системи.

За значного збільшення температури системи інтенсивність хімічного перетворення також збільшується; при цьому відбувається поступове зниження концентрації реагентів внаслідок їх витрачання. За рахунок цього швидкість реакції, а отже, й інтенсивність тепловиділення за відносно високих температур прямує не до нескінченності, як впливає з рівняння (6.1), а асимптотично наближається до деякого максимального значення. Тому функція $q(+)=f(T)$ має точку перегину.

Зміна інтенсивності тепловиділення $q(+)$ в горючій системі з температурою за різного початкового тиску (P_1, P_2, P_3) показана на рис. 6.3 серією кривих 1, 2, 3.

Теплота, що виділяється в ході реакції окиснення, буде витрачатися на нагрівання суміші й, відповідно, на підвищення швидкості реакції. Як тільки температура горючої газової суміші всередині посудини підвищиться за рахунок накопичення в ній теплоти і стане вище за температуру стінок посудини й навколишнього середовища, виникає тепловий потік від нагрітої горючої суміші до стінок посудини і далі – у навколишнє середовище.

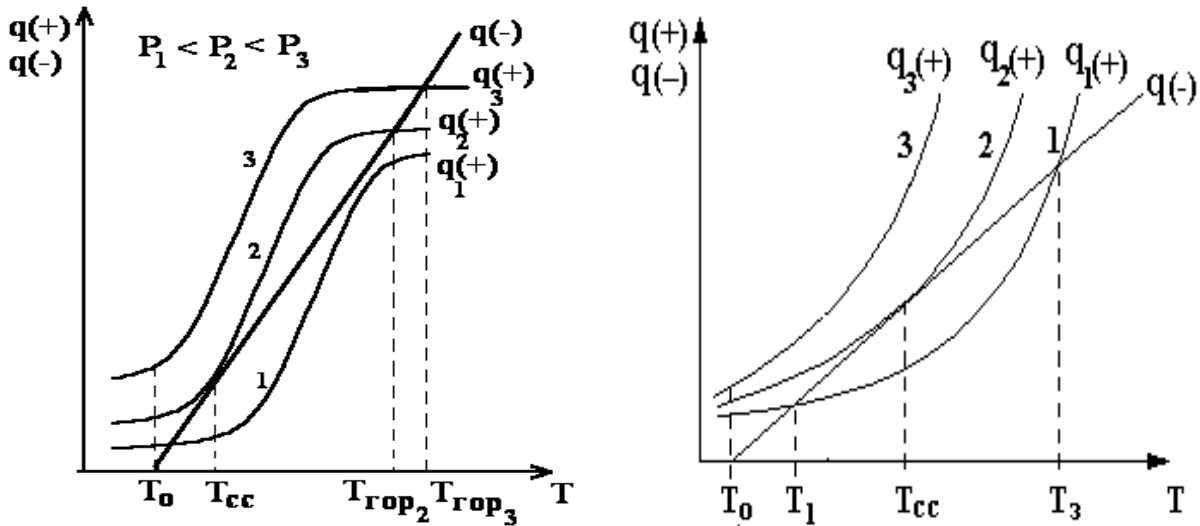


Рисунок 6.3 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою у випадку різних значень початкового тиску (P_1, P_2, P_3)

Кількість теплоти, що відводиться за одиницю часу, є пропорційною площі поверхні тепловіддачі $S_{ТВ}$ і різниці температур між системою і стінками посудини, які мають температуру навколишнього середовища:

$$q(-) = \alpha S_{ТВ} (T - T_0), \quad (6.2)$$

де α – коефіцієнт конвективної тепловіддачі;
 $S_{ТВ}$ – площа тепловіддачі (площа поверхні стінок посудини);
 T – температура газової суміші;
 T_0 – температура навколишнього середовища.

Графічно зміну інтенсивності тепловіддачі $q(-)$ з температурою системи можна зобразити прямою, що проходить через точку $(T_0, 0)$, (рис. 6.3).

При тиску в системі P_1 (крива 1 рис. 6.3) швидкість тепловиділення спочатку перевищує швидкість тепловідведення, що призводить до деякого розігрівання газу від T_0 до T_1 . Але за більш високих температур швидкість тепловідведення перевищує швидкість тепловиділення від реакції, тому подальше підвищення температури газу припиниться. Збільшення швидкості реакції за цих умов виявляється неможливим.

Навпаки, за значно більшого високого початкового тиску P_3 (крива 3 рис. 6.3) швидкість тепловиділення завжди буде перевищу-

вати швидкість тепловіддачі, що призведе до прогресивного розігрівання газу і збільшення швидкості тепловиділення аж до займання і досягнення температури $T_{гор3}$.

Між P_1 і P_3 є такий тиск P_2 , за якого пряма тепловіддачі $q(-)$ дотикається кривої тепловиділення $q_2(+)$, що відповідає цьому тиску (крива 2 рис. 6.3). Це мінімальний тиск за даної початкової температури газу, за якого швидкість тепловиділення зрівнюється зі швидкістю тепловіддачі, й реакція обов'язково переходить у вибух. Тиск у системі зумовлений концентрацією речовин. Збільшення вмісту реагуючих речовин у системі завжди призводить до вибуху, а за менших концентрацій стан системи є стабільним, хоча для таких систем існує більш висока температура, за якої можливе займання (за температури T_3). Може здатися, що будь-яка екзотермічна реакція, незалежно від ступеня розбавлення реагуючих компонентів, повинна мати температуру займання. Але це не обов'язково, тому що швидкість зростання температури буде залежати від теплоємності системи, а за значного розбавлення реакція може завершитися раніше, ніж буде досягнуто межі займання.

Можна, навпаки, поступово підвищувати початкову температуру газу (тобто температуру стінок посудини T_0) за незмінного тиску. Тоді зміну швидкості тепловіддачі $q(-)$ за різних початкових температур (T_{01} , T_{02} , T_{03}) буде представлено серією прямих (1, 2, 3) з однаковим кутом нахилу, відповідним незмінному значенню коефіцієнта $\alpha S_{ТВ}$ (рис. 6.4).

За відносно низької початкової температури стінок T_{01} швидкість тепловіддачі $q_1(-)$ (пряма 1 рис. 6.4) після нагрівання газу до температури T_1 перевищує швидкість тепловиділення від реакції $q(+)$, і подальше розігрівання газу і займання не можливі.

У разі більш високої температури стінок T_{03} швидкість тепловіддачі $q_3(-)$ (пряма 3) різко знижена так, що швидкість тепловиділення перевищує швидкість тепловіддачі. Це призводить до прогресивного розігрівання газу і виникнення горіння. Деяке проміжне значення температури стінок T_{02} відповідає саме такій швидкості тепловіддачі $q_2(-)$, коли пряма тепловіддачі 2 на рис. 6.4 дотикається кривої тепловиділення. Це значення температури являє собою

мінімальну температуру, за якої виникає самонагрівання системи, що призводить до виникнення горіння за даного тиску.

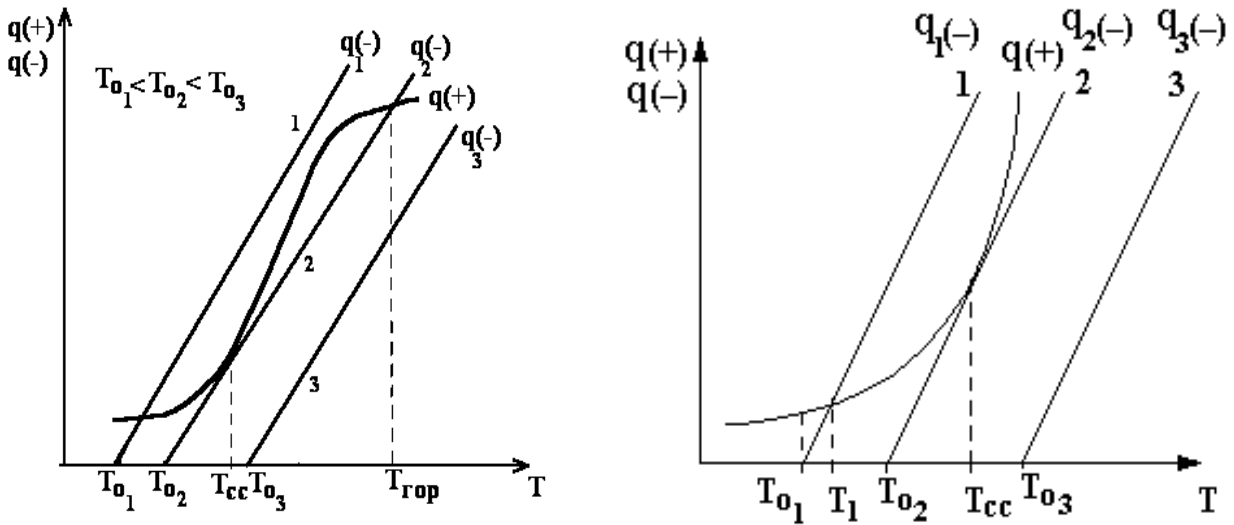


Рисунок 6.4 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою за різних початкових температур (T_{01} , T_{02} , T_{03})

Змінити співвідношення між тепловиділенням за заданого тиску в системі й тепловіддачею можна змінюючи не тільки початкову температуру стінок посудини, але й при зміні коефіцієнту тепловіддачі α чи площі тепловіддачі $S_{ТВ}$. Коефіцієнт конвективної тепловіддачі α визначається, насамперед, швидкістю руху навколишнього середовища, а площа тепловіддачі $S_{ТВ}$ залежить від форми посудини, в якій знаходиться горюча система. При цьому змінюється кут нахилу прямої, що відображає залежність інтенсивності тепловіддачі від температури (рис. 6.5).

Найменшу питому поверхню тепловіддачі має посудина сферичної форми; при переході від сфери до циліндричної форми або паралелепіпеда питома площа тепловіддачі збільшується. Якщо горючу систему, яка знаходиться в посудині з поверхнею S_3 , розігріти до температури T_0 , то в ній почне виділятися й акумулюватися тепло, що призведе до виникнення горіння. За умови, що площа поверхні посудини S_1 , самонагрівання, яке виникне за температури T_0 , призведе до підвищення температури системи до T_1 , але горіння не виникає, бо за більш високих температур інтенсивність тепловіддачі $q_1(-)$ перевищує інтенсивність виділення тепла $q(+)$. Якщо площа поверхні посудини дорівнює S_2 , пряма тепловіддачі дотикається кривої тепловиділення.

При цьому система самостійно розігріється до температури T_{cc} , за якої інтенсивність тепловиділення стає рівною інтенсивності тепловіддачі $q_2(-)$. Інерційність процесу самонагрівання зумовить деяке підвищення температури в системі, внаслідок чого швидкість реакції окислення різко зростає, система різко самовільно переходить до спалахування.

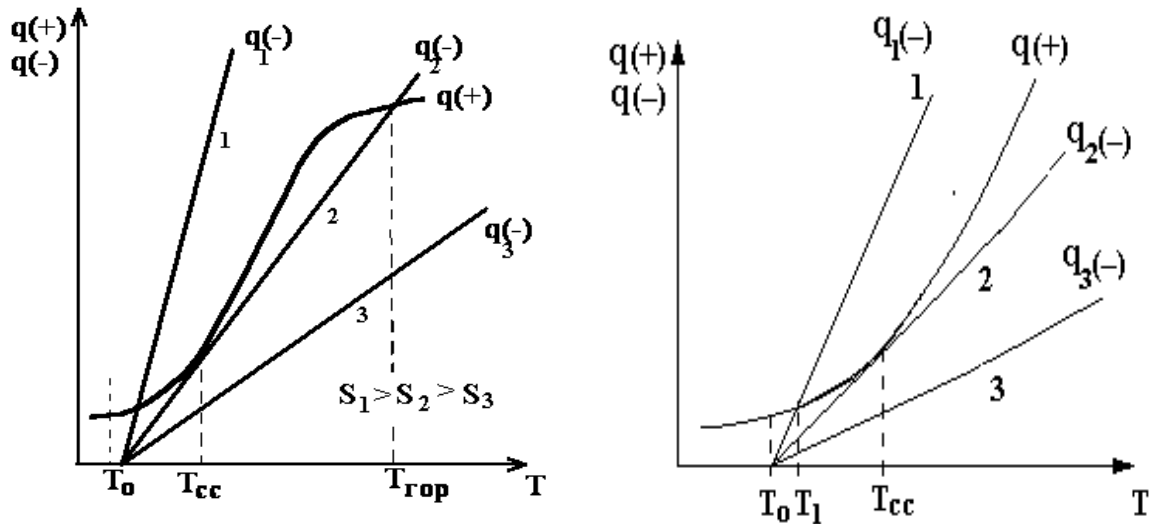


Рисунок 6.5 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою за різних площ тепловіддачі (S_1, S_2, S_3)

Таким чином, якщо окисний процес починається за відносно низьких тисків у системі P (рис. 6.3), низьких температур T_0 (рис. 6.4) або великої площі тепловіддачі (рис. 6.5), швидкість тепловиділення може бути нижче або рівною швидкості тепловіддачі. У цьому випадку все тепло, що виділилося в системі в ході хімічної реакції, віддається в навколишнє середовище за рахунок тепловіддачі. Встановлюється *стійка рівновага* за температури T_1 , тому що при відхиленні від рівноважного стану (за збільшення або зменшення температури на деяку величину ΔT від значення T_1) система самовільно вертається в точку рівноваги (рис. 6.6 а). Так, за деякого збільшення температури в системі на $+\Delta T$ інтенсивність тепловіддачі від системи в навколишнє середовище перевищує інтенсивність тепловиділення при протіканні хімічної реакції окиснення, отже система самостійно охолоджується; але якщо $\Delta T < 0$, інтенсивність тепловиділення за рахунок протікання екзотермічної реакції перевищує інтенсивність тепловтрат, отже температура системи зростає до значення T_1 .

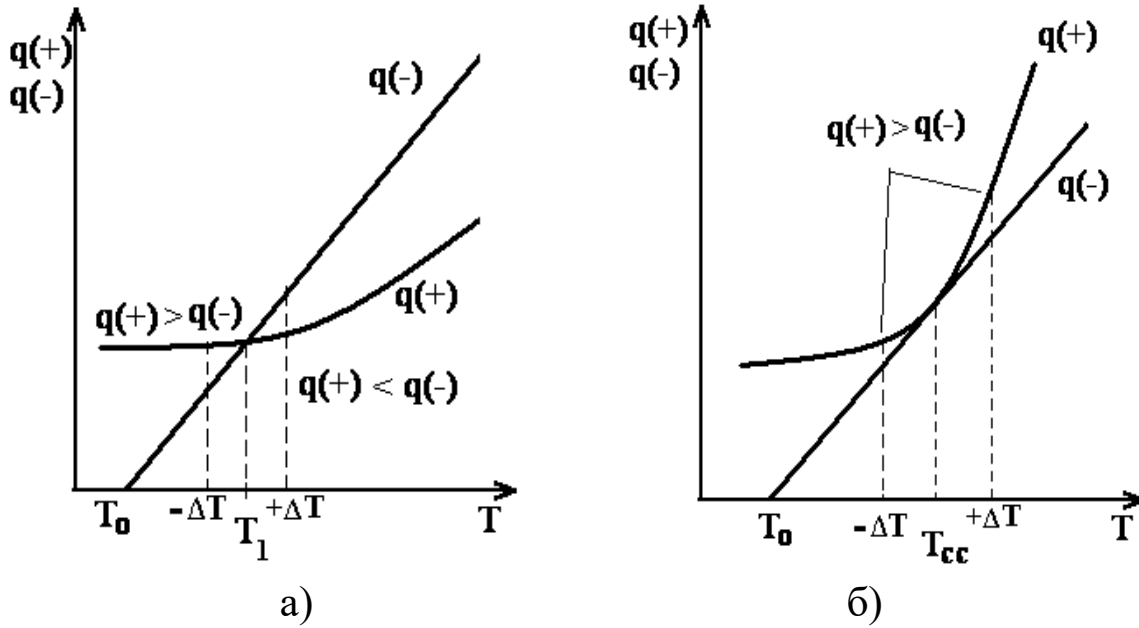


Рисунок 6.6 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою:

- а) встановлення стійкої рівноваги в системі за температури T_1 ;
 б) нестійка рівновага в системі за температури T_{cc}

Точці дотику кривої інтенсивності тепловиділення до прямої інтенсивності тепловіддачі відповідають критичні умови займання системи за температури T_{cc} (рис. 6.6 б). Аналізуючи стан системи в точці дотику методом малих змін, переконуємось, що система знаходиться в *нестійкій рівновазі* й незначне підвищення температури на величину ΔT призводить до порушення теплового балансу (перевищення інтенсивності тепловиділення над інтенсивністю тепловіддачі) і переходу системи в точку стійкої рівноваги в області високих температур, тобто за температури горіння.

Отже, співвідношення між граничними мінімальними значеннями тиску і температури, за яких можливе займання горючої системи, визначається умовою дотичності кривої швидкості тепловиділення від реакції до прямої швидкості тепловідведення від горючої системи, що реагує, у стінки посудини.

В точці дотику (при $T = T_{cc}$) виконуються умови:

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

Використовуючи вирази для тепловиділення (6.1) і тепловіддачі (6.2), отримуємо:

$$Q_H V_{гс} \varphi_{гp}^m \varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right) = \alpha S_{тв} (T_{cc} - T_o). \quad (6.3)$$

Диференціюючи це рівняння за температурою, отримаємо:

$$Q_H V_{гс} \varphi_{гp}^m \varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right) \frac{E_{акт}}{RT_{cc}^2} = \alpha S_{твд}. \quad (6.4)$$

Розділивши рівняння (6.3) на (6.4), отримаємо:

$$\frac{RT_{cc}^2}{E_{акт}} = T_{cc} - T_o, \quad T_o = T_{cc} - \frac{RT_{cc}^2}{E_{акт}}. \quad (6.5)$$

Рівняння (6.5) показує, за якої мінімальної температури середовища T_o в горючій системі виникне горіння внаслідок самонагрівання і самоспалахування.

Проте значення T_{cc} досить важко виміряти, крім того воно може змінюватися під впливом багатьох чинників. Значення температури самоспалахування можна приблизно розрахувати, вирішуючи квадратичне рівняння (6.5):

$$T_{cc}^2 - \frac{E_{акт}}{R} T_{cc} + \frac{E_{акт}}{R} T_o = 0;$$

$$T_{cc} = \frac{E_{акт}}{2R} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{акт}}{2R}\right)^2 - \frac{E_{акт}}{R} T_o} = \frac{E_{акт}}{2R} \pm \frac{E_{акт}}{2R} \sqrt{1 - \frac{4R}{E_{акт}} T_o}.$$

Енергія активації реакції горіння $E_{акт}$ зазвичай значно більша, ніж T_o , тому можна застосувати розкладання підкореневого виразу по $T_o/E_{акт}$ у ступеневий ряд Маклорена і обмежитися першими двома членами ряду:

$$T_{cc} = \frac{E_{акт}}{2R} \pm \frac{E_{акт}}{2R} \left(1 - \frac{2R}{E_{акт}} T_o - \frac{2R^2}{E_{акт}^2} T_o^2\right).$$

Оскільки визначається мінімальна температура системи, за якої виникає самоспалахування, то з двох можливих розв'язків цього рівняння обираємо менший:

$$T_{cc} \approx T_o + \frac{RT_o^2}{E_{акт}} \quad (6.6)$$

або

$$\Theta \equiv T_{cc} - T_o \approx \frac{RT_o^2}{E_{акт}}.$$

Величина $\Theta = \frac{RT_o^2}{E_{акт}}$ називається *характеристичним інтервалом*

температури і визначає необхідне початкове саморозігрівання реагуючої суміші від температури T_o до температури, за якої відбувається порушення теплової рівноваги, що призводить до теплового вибуху.

Оцінимо величину початкового саморозігрівання. За експериментальними даними для більшості вуглеводнів енергія активації дорівнює близько $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а температура самоспалахування в повітрі рідко буває нижче за 600 К . Якщо обрати для розрахунку температуру стінок посудини $T_o \approx 600 \text{ К}$, то початкове розігрівання становитиме

$$\Delta T \approx \frac{8,314 \cdot 600^2}{2 \cdot 10^5} \approx 15 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Тому на практиці за температуру самоспалахування приймають температуру стінок посудини, за якої відбувається самоспалахування горючої суміші. Крім того, за такої малої зміни температури в системі зміна концентрацій компонентів горючої суміші буде незначною, що дає право вважати склад системи у передвибуховий період незмінним, тобто протікання хімічної реакції окиснення не супроводжується значною зміною концентрацій реагуючих компонентів, а збільшення швидкості хімічної реакції відбувається лише за рахунок збільшення температури в системі.

Визначимо, як змінюється швидкість реакції окиснення внаслідок саморозігрівання системи:

$$\frac{\omega_{\text{xp}}|_{T_{\text{cc}}}}{\omega_{\text{xp}}|_{T_0}} = \frac{\varphi_{\text{Гр}}^m \varphi_{\text{ок}}^n k_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_{\text{cc}}}}}{\varphi_{\text{Гр}}^m \varphi_{\text{ок}}^n k_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}}} = e^{\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0} - \frac{E_{\text{акт}}}{RT_{\text{cc}}}} = e^{\frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{T_{\text{cc}} - T_0}{T_0 T_{\text{cc}}} \right)} \approx$$

$$\approx e^{\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}} T_0^2}} = e. \quad (6.7)$$

Отже зміна температури горючої системи від T_0 на величину характеристичного інтервалу збільшує швидкість хімічної реакції в e разів. При цьому самонагрівання зумовлює зростання температури до критичного значення *температури самоспалахування* T_{cc} – найменшої температури системи, за якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції, що призводить до появи полум'яного горіння без дії джерела запалювання.

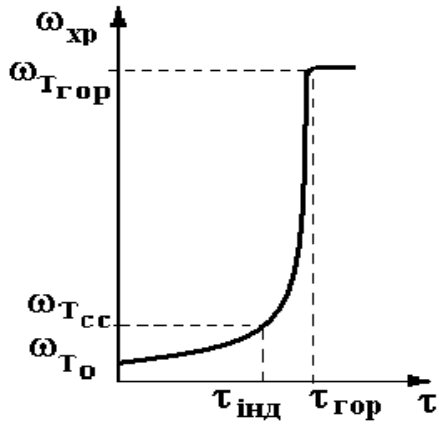
З температурою самоспалахування завжди пов'язана така важлива характеристика теплового самоспалахування як затримка спалахування або величина *періоду індукції (часу індукції)*, оскільки перехід від T_0 до T_{cc} завжди пов'язаний з деяким часом розвитку реакції і накопиченням теплоти в системі.

Час індукції $\tau_{\text{інд}}$ – проміжок часу, протягом якого в реагуючій суміші досягається початкове розігрівання і система нагрівається до температури самоспалахування.

Проте фактична поява полум'я в горючій системі відбувається не в момент розігрівання її до температури самоспалахування, а згодом ще деякий проміжок часу, протягом якого температура досягає дуже великих значень (температури горіння), а швидкість реакції стає максимальною. Отже основний час появи горіння складається з часу індукції, після чого реакція розганяється настільки швидко, що на безпосередньо хімічне перетворення (час реакції) йде нехтовно малий час:

$$\tau_{\text{гор}} = \tau_{\text{інд}} + \tau_{\text{xp}}.$$

У випадках, коли швидкість тепловиділення набагато перевищує швидкість тепловіддачі (адіабатичні умови теплового самоспалахування), $\tau_{\text{інд}}$ – мінімальний. Якщо за період індукції обрати час, протягом якого швидкість реакції досягає 5 % від своєї максимальної величини за температури горіння, то на період індукції припадає 85 % часу всього процесу займання (рис. 6.7).



$$\omega_{(T_{cc})} = 0,05\omega_{(T_{гор})},$$

$$\omega_{(T_{cc})} = e \cdot \omega_{(T_0)}.$$

Рисунок 6.7 – Зміна швидкості хімічного перетворення з часом

У разі збільшення енергії активації відбувається ще більш чітке розділення процесу на тривалу індукційну стадію, протягом якої реагуюча речовина майже не витрачається, і стадію дуже швидкого вигорання реагенту. Так, за значення параметра $E_{\text{акт}}/RT_0 = 25$ період індукції триває вже 99,97 % часу всієї реакції. Тому на практиці за період індукції приймають проміжок часу, протягом якого горюча суміш саморозігрівається від температури стінок посудини T_0 до появи полум'яного горіння.

Виходячи з рівнянь (6.3) і (6.6), для передвибухової межі можна визначити критичну концентрацію компонента горючої суміші ϕ_i , що знаходиться в нестачі і є лімітуючим:

$$Q_H V_{\text{ГС}} \phi_i^{\nu} k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R\left(T_0 + \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}}\right)}\right) = \alpha S_{\text{ТВ}} \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}},$$

$$\varphi_i^v = \frac{\alpha S_{\text{ТВ}} R T_o^2}{Q_{\text{Н}} V_{\text{Гс}} k_o E_{\text{акт}}} \exp \left(\frac{E_{\text{акт}}}{R \left(T_o + \frac{R T_o^2}{E_{\text{акт}}} \right)} \right), \quad (6.8)$$

де φ_i – концентрація компонента горючої суміші, який знаходиться в нестачі. За умови надлишку окисника компонентом, якого не вистачає в системі, є горюча речовина, а за умови нестачі окисника таким компонентом є кисень;

ν – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції горіння при компоненті, який знаходиться в нестачі.

Для розв'язання цього рівняння необхідно знати параметри кінетики реакції, які в більшості випадків недостатньо вивчені. Крім того, коефіцієнт тепловіддачі сам залежить від складу суміші.

Отже, для теплового самоспалахування існують так звані *критичні параметри системи* (властивості вихідної речовини, розміри реакційної посудини, характеристики теплообміну з навколишнім середовищем та ін.), за незначної зміни яких звичайні швидкості реакції різко, стрибком збільшуються до вибухових. Саморозігрівання суміші визначається, насамперед, кінетичними параметрами системи ($E_{\text{акт}}$, $Q_{\text{Н}}$, k_o , φ_i) та умовами і питомою поверхнею тепловіддачі, тобто відношенням зовнішньої поверхні посудини до її об'єму $S_{\text{ТВ}}/V_{\text{Гс}}$. Найчастіше теплове самоспалахування визначається критичною температурою або критичним розміром посудини за фіксованих значень інших параметрів.

Виходячи із рівнянь (6.3) і (6.6) умову теплового самоспалахування можна записати нерівністю:

$$\frac{E_{\text{акт}}}{R T_o^2} Q_{\text{Н}} \varphi_i^{\nu} k_o \exp \left(- \frac{E_{\text{акт}}}{R T_o \left(1 + \frac{R T_o}{E_{\text{акт}}} \right)} \right) > \alpha \frac{S_{\text{ТВ}}}{V_{\text{Гс}}}.$$

Враховуючи, що величиною $\frac{RT_o}{E_{\text{акт}}} \ll 1$ можна зневажати, а концентрація реагуючої речовини ϕ_i пропорційна парціальному тиску p_i , останнє співвідношення можна записати у вигляді:

$$\frac{p_i^v}{T_o^2} > \frac{\alpha S_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ГС}} Q_{\text{Н}} k_o} \frac{R}{E_{\text{акт}}} \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_o}\right).$$

Логарифмуємо отриманий вираз:

$$\ln \frac{p_i^v}{T_o^2} > \frac{E_{\text{акт}}}{RT_o} - \ln \frac{V_{\text{ГС}} Q_{\text{Н}} k_o E_{\text{акт}}}{\alpha S_{\text{ТВ}} R}. \quad (6.9)$$

Отримане співвідношення є кількісною оцінкою можливості виникнення теплового самоспалахування і називається *критерієм Семенова*, який дає зв'язок між критичними параметрами системи – температурою, тиском, розмірами посудини і хімічним складом горючої суміші. За фізичним змістом критерій Семенова Se являє собою відношення характерного часу тепловіддачі ($\tau_{\alpha} \sim 1/q(-)$) до характерного часу протікання об'ємної екзотермічної хімічної реакції ($\tau_{\text{хр}} \sim 1/q(+)$):

$$Se = \frac{p_i^v Q_{\text{Н}} k_o V_{\text{ГС}}}{\alpha S_{\text{ТВ}} RT_o^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_o}\right). \quad (6.10)$$

Для реакції нульового порядку $\nu = 0$ критичне значення критерію Семенова $Se_{\text{кр}} = 1/e$. Якщо $Se < 1/e$, теплове самоспалахування не відбувається; за $Se > 1/e$ реакція протікає із самоприскоренням, а $T_{o_{\text{кр}}}$ – це критична температура навколишнього середовища, за якої виникає процес самонагрівання горючої системи за даних умов тепловіддачі.

Теорія М. М. Семенова є асимптотичною теорією, оскільки фактично досягнення стаціонарного режиму буде відбуватися асимптотично. Відрізняючись наочністю і простотою, вона дає добрі якісні й кількісні результати для багатьох реальних реагуючих систем, в яких є великими теплоти реакції й великими енергії активації хімічної реакції.

6.1.2 Стаціонарна теорія теплового вибуху Франк-Каменецького*

Виведення умов теплового вибуху отримано для ідеалізованих умов, у припущенні, що в усьому об'ємі реагуючого газу під дією вільної конвекції встановлюється однакова температура і, відповідно, однакова швидкість реакції, так, що весь температурний перепад зосереджений у вузькому прикордонному шарі газу біля стінок посудини. У разі цілком однакової температури в об'ємі газу мало б статися одночасне займання всієї системи. Прийняття однорідного поля температур суперечить дослідним даним, із яких добре відомо, що спалахування завжди починається в точці, а потім полум'я поширюється по всьому об'єму посудини.

Випадок, коли розподіл температури є неоднорідним по об'єму реакційної посудини, докладніше розглянуто Д. А. Франк-Каменецьким.

Основні положення стаціонарної теорії теплового вибуху (або теплової теорії самоспалахування) Д.А. Франк-Каменецького:

1. У газі, який міститься в нагрітій посудині, за відсутності тепловиділення від реакції, завжди встановлюється деякий стаціонарний розподіл температури з максимумом у центрі посудини і поступовим її зниженням до стінок.

2. Тепло переноситься від середовища, що має максимальну температуру T_{\max} , до стінок реактора, що мають температуру T_0 , за рахунок теплопровідності.

3. У горючій системі, яка знаходиться в нагрітій посудині, протікає екзотермічна хімічна реакція, швидкість якої змінюється залежно від температури, а зміна концентрацій реагуючих речовин за час встановлення стаціонарного стану є незначною.

4. Не враховується зміна швидкості перетворення по перетину посудини, яка зумовлена неізотермічним режимом. Швидкість реакції приймається середньою, яка відповідає середньому значенню температури по перетину (ефективна температура T_{ef} .)

5. За період часу встановлення стаціонарного стану зміна початкової концентрації реагуючих речовин є незначною.

* для поглибленого вивчення

Схематично положення теплової теорії самоспалахування Д. А. Франк-Каменецького зображені на рис. 6.8.

Стаціонарний розподіл температури може бути порушений тільки прогресуючим тепловиділенням від реакції. Була розв'язана задача про тепловий вибух у посудинах правильної форми (у шарі між двома нескінченними паралельними пластинами, що мають рівну температуру, нескінченному циліндрі й у сферичній посудині), а також у посудинах довільної форми.

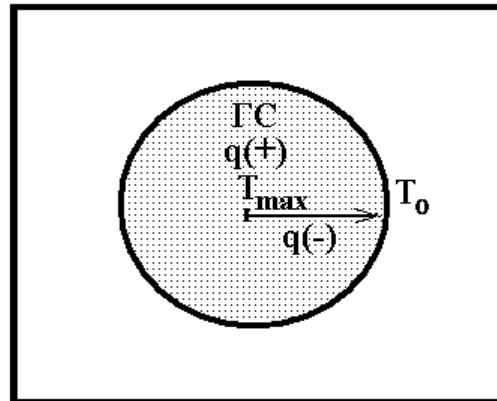


Рисунок 6.8 – Схематичне відображення умов теплового вибуху горючої суміші (за теорією Д.А. Франк-Каменецького)

Щоб знайти розподіл температури в реакторі, необхідно розв'язати рівняння стаціонарної теплопровідності з рівномірно розподіленими джерелами тепла. Стаціонарний розподіл температур, за умови виділення тепла реакції, описується рівнянням:

$$\lambda \nabla^2 T = -Q_n \omega_{xp},$$

де $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ – швидкість зміни температури системи в просторі (у напрямках координат x, y, z).

Якщо швидкість реакції залежить від концентрації тільки одного компонента φ_i , який знаходиться в системі в нестачі, рівняння теплового балансу можна записати у вигляді:

$$\nabla^2 T = -\frac{Q_n}{\lambda} \varphi_i^v k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right). \quad (6.11)$$

Франк-Каменецький запропонував математичний метод розв'язання стаціонарної задачі теплового самоспалахування, у якому функція тепловиділення інтегрується по об'єму реагуючої маси. Але, оскільки експонента Арреніуса не інтегрується (оскільки

не має первісної), то її апроксимують іншою функцією, що інтегрується. Франк-Каменецький для таких цілей застосував геометричну прогресію – розкладання в ряд показника експоненти (у теорії горіння таке перетворення відоме як *ряд Франк-Каменецького*).

Виконаємо наступне перетворення:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_0} + \frac{(T_0 - T)}{TT_0} = \frac{1}{T_0} - \frac{(T - T_0)}{TT_0}.$$

Враховуючи, що різниця $T - T_0 \approx RT_0^2/E_{\text{акт}} \equiv \Theta \ll T_0$, то значення $T \cdot T_0$ можна орієнтовно замінити на T_0^2 , і отриманий вираз буде мати вигляд:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{(T - T_0)}{T_0^2}.$$

Тоді *перетворення Франк-Каменецького* набуде вигляду:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) &= \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{(T - T_0)}{T_0^2}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E_{\text{акт}} \Theta}{RT_0^2}\right). \end{aligned} \quad (6.12)$$

Перетворимо $\nabla^2 T = \nabla^2 ((T - T_0) + T_0) = \nabla^2 (\Theta + T_0) = \nabla^2 \Theta$. Після розкладання показника експоненти згідно (6.12) розподіл температури в системі (6.11) наближено виглядатиме так:

$$\nabla^2 \Theta = -\frac{Q_n}{\lambda} \varphi_i^v k_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E_{\text{акт}} \Theta}{RT_0^2}\right). \quad (6.13)$$

Через те що нас цікавить зміна температури системи в межах посудини, введемо безрозмірні координати $x/r = \xi$, де r є характерним розміром посудини, тоді $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}$.

Вираз $\Theta \frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2} \equiv (T - T_0) \frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2}$ являє собою відносний температурний напір осередку системи із найбільшою температурою. Позначимо $\Theta \frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2}$ через Ψ , тоді ліву частину рівняння (6.13) можна записати:

$$\nabla^2 \Theta \equiv \nabla^2 \left(\Psi \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}} \right) = \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2}. \quad (6.14)$$

Отже, враховуючи (6.13) і (6.14), отримуємо рівняння стаціонарного розподілу температури у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} &= -\frac{Q_{\text{н}}}{\lambda} \phi_i^v k_o \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E_{\text{акт}} \Theta}{RT_0^2}\right); \\ \nabla_{\xi}^2 \Psi &= -\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2} r^2 \frac{Q_{\text{н}}}{\lambda} \phi_i^v k_o \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right) \exp \Psi. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Позначивши $\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2} r^2 \frac{Q_{\text{н}}}{\lambda} k_o \phi_i^v \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right)$ через δ , отримаємо рівняння:

$$\nabla_{\xi}^2 \Psi = -\delta e^{\Psi}. \quad (6.16)$$

Параметр $\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2} r^2 \frac{Q_{\text{н}}}{\lambda} k_o \phi_i^v \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT_0}\right)$ представляє собою критерій теплового самоспалахування Франк-Каменецького Fk і за фізичною сутністю є відношенням характерного часу теплопередачі від осередку системи з найбільшою температурою τ_{λ} до характерного часу протікання екзотермічної реакції $\tau_{\text{хр}}$.

За деякої критичної температури в осередку системи з найбільшою температурою такий розподіл стане неможливим; отже цю температуру і вважають температурою самоспалахування. Її зв'язок з тепловим ефектом і швидкістю реакції, теплопровідністю суміші,

формою й розмірами посудини може бути знайдений при розв'язанні рівняння (6.16).

Критерій теплового самоспалахування Франк-Каменецького Fk визначає зв'язок між критичними параметрами системи на вибуховій межі. Можливість самоспалахування є тим більшою, чим вищою є початкова температура, більшими радіус посудини, концентрація реагуючих речовин, швидкість реакції та чим меншим є коефіцієнт тепловіддачі.

Розв'язання рівняння (6.16) можливе лише до певного значення параметра $\delta = Fk_{кр}$. Це значення буде визначати умову існування стаціонарного протікання реакції. За умови $\delta > Fk_{кр}$ стаціонарні шляхи розв'язання неможливі, температура прогресивно зростає й відбувається самоспалахування. Якщо $\delta < Fk_{кр}$, самоспалахування не відбудеться, а в системі встановиться деякий стаціонарний режим із температурою в осередку, меншою, ніж T_{cc} . Таким чином, визначення умов займання фактичної горючої суміші зводиться до знаходження критичного значення $Fk_{кр}$, яке залежить від розмірів і геометричної форми посудини, її температури і кінетичних особливостей реакції. Очевидно, що для посудин різної форми величина $Fk_{кр}$ буде різною (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Критичні значення критерію Франк-Каменецького для хімічної реакції нульового порядку

| Форма посудини | Значення $Fk_{кр}$ |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Півсфера радіусом r | 6,27 |
| Сфера радіусом r | 3,32 |
| Нескінченний циліндр радіусом r | 2,00 |
| Нескінченний квадратний стрижень зі стороною $2r$ | 1,70 |
| Нескінченна плоскопаралельна посудина (пластина) товщиною $2r$ | 0,88 |
| Нескінченна смуга шириною p та товщиною ℓ | $\frac{\pi^2}{4} \left[1 + \left(\frac{\ell}{p} \right)^2 \right]$ |
| Прямокутний паралелепіпед висотою h | $\frac{\pi^2}{4} \left[1 + \left(\frac{\ell}{p} \right)^2 + \left(\frac{\ell}{h} \right)^2 \right]$ |
| Циліндр радіусом r і висотою $2r$ | 2,76 |
| Куб висотою $2r$ | 2,52 |
| Тетраedr, радіус вписаної сфери r , сторона $2a = 2\sqrt{6}r$ | 2,23 |

З рівняння (6.16) випливає, що відповідно до критичної умови існує критична величина перегріву всередині посудини:

$$\Psi \equiv \Theta \frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2} = (T - T_0) \frac{E_{\text{акт}}}{RT_0^2},$$

$$(T - T_0)_{\text{max}} = \Psi_{\text{крит}} \frac{RT_0^2}{E_{\text{акт}}}. \quad (6.17)$$

Величина передвибухового розігрівання $(T - T_0)_{\text{max}}$ також залежить від розмірів і форми посудини; так для реакції нульового порядку $\Psi_{\text{крит}}$ для плоскої посудини дорівнює 1,2; для циліндричної – 1,37; для сферичної – 1,60.

Потрібно зазначити, що в стаціонарній теорії не враховується зміна концентрації компонентів за період індукції. Поряд із стаціонарними теоріями існує нестаціонарна теорія теплового вибуху, розроблена О.М. Годесом, яка враховує протікання реагування в системі (зміну концентрації компоненту суміші) у часі. Чітке розв'язання рівняння теплопровідності з урахуванням зміни швидкості реакції перетворення за перетином посудини й істинного розподілу температури дає результати, близькі до наближених.

Вигорання за період індукції має особливо важливе значення для порівняно слабоізотермічних процесів. Такі явища прийнято називати не самоспалахуванням, а самозайманням, оскільки вони не супроводжуються зовнішньою картиною вибуху. Особливістю явища самозаймання твердих матеріалів є той факт, що критичні умови самозаймання характеризуються великим “передвибуховим” розігріванням. Крім того, процес самозаймання багатьох матеріалів супроводжується появою тління. При тлінні процес окиснення переходить із кінетичної у дифузійну область, і тому швидкість реакції характеризується повільним зростанням температури. У цьому випадку реальний процес можна апроксимувати експонентою Арреніуса з дуже маленькою ефективною енергією активації. Апроксимувати ж його рядом Франк-Каменецького не коректно. Але фізична природа критичної умови виникнення горіння залишається тією самою, і дану математичну теорію правомірно застосовувати.

§ 6.2 Теорія ланцюгового самоспалахування

У теорії теплового вибуху нагрівання являє єдину причину прогресивного збільшення швидкості хімічної реакції та швидкості тепловиділення. Саме хімічне перетворення, з точки зору цієї теорії, є тільки гальмуючим чинником, оскільки у міру витрачання вихідної речовини зменшується швидкість хімічних реакцій.

Проте тепловий вибух не є єдино можливим механізмом виникнення горіння. Самоприскорення реакції можливе при накопиченні в реагуючій системі як тепла, так і хімічно активних продуктів самої реакції. Як відомо, такі реакції називають автокаталітичними (докладніше дивись гл. 2). Усі реакції окиснення вуглеводнів киснем відносяться до автокаталітичних, проте істотною особливістю таких реакцій є той факт, що автокаталіз обумовлений у них не кінцевими продуктами реакції, а вільними радикалами, що утворюються в результаті проміжних хімічних перетворень. Автокаталітичні процеси цього типу відносяться до класу так званих ланцюгових реакцій. Вільні радикали чи атоми за певних умов можуть стати автокаталітичними агентами реакції.

Виникнення горіння, викликаного різким прискоренням реакції в результаті прогресуючого наростання концентрації вільних радикалів за постійної температури (без помітного розігрівання), називається *ланцюговим самоспалахуванням*.

6.2.1 Механізм ланцюгового самоспалахування

Як було розглянуто у главі 2, під час протікання ланцюгових реакцій утворюються вільні радикали, які вступають у подальше перетворення значно активніше, ніж вихідні речовини. Швидкість розгалуженої ланцюгової реакції виражають рівнянням:

$$\omega_{\text{лр}} \equiv \frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n, \quad (6.18)$$

де ω_0 – швидкість зародження ланцюгів, тобто початкового ініціювання активних центрів в одиниці об'єму за одиницю часу;

n – сумарна концентрація вільних радикалів;

f – ефективна константа швидкості реакції розгалуження;

g – сумарна ефективна константа швидкості обриву ланцюга;

$(f - g) = \gamma$ – константа прискорення або сумарний фактор розгалуження.

Зміна зовнішніх умов (температури, тиску) зумовлює зміну обох констант f і g . Причому константа реакції розгалуження f більшою мірою залежить від температури, ніж константа реакції обриву ланцюгів g . Це пояснюється тим, що для загибелі активного центру не потрібна енергія активації – такі реакції йдуть без розриву зв'язків. Тому з підвищенням температури константа прискорення γ змінює свій знак: за низьких температур $f < g$, $\gamma < 0$, концентрація активних центрів залишається малою, реакція йде дуже повільно, $\frac{dn}{d\tau} \rightarrow 0$; за високих температур $f > g$, $\gamma > 0$, швидкість утворення й концентрація активних центрів безперервно збільшуються, реакція може закінчитися вибухом. Температура, за якої $\gamma = 0$, є критичною температурою, нижче за яку вибух неможливий. Отже, характер хімічного перетворення суттєво змінюється у разі зміни параметрів системи, а умовою виникнення ланцюгового вибуху у загальному вигляді є співвідношення $f > g$.

Спалахування суміші відбувається після деякого періоду індукції, за який активні центри з дуже малою швидкістю, але безперервно постачаються реакцією зародження ланцюгів. Реакційні ланцюги вступають у реакцію розгалуження, внаслідок чого концентрація активних центрів з часом збільшується; відбувається наростання загальної швидкості перетворення. На перших стадіях реакції швидкість її ще дуже мала і не піддається вимірюванню. Лише через деякий час швидкість перетворення досягає значення, яке вже можна виміряти. Цей час відповідає поняттю *період індукції*.

Визначимо період індукції як час, за який швидкість перетворення набуде мінімально вимірювального значення ω_{\min} . Для цього інтегруємо рівняння 6.18 за граничної умови $n = 0$ при $\tau = 0$:

$$\int_0^n \frac{dn}{\omega_0 + \gamma \cdot n} = \int_0^\tau d\tau;$$

$$\frac{1}{\gamma} \ln \frac{\omega_0 + \gamma \cdot n}{\omega_0} = \tau. \quad (6.19)$$

Потенціюємо останнє рівняння і визначаємо концентрацію активних центрів у системі в будь-який момент часу:

$$\frac{\omega_o + \gamma \cdot n}{\omega_o} = e^{\gamma\tau},$$

$$n = \frac{\omega_o}{\gamma} (e^{\gamma\tau} - 1) \approx \frac{\omega_o}{\gamma} e^{\gamma\tau}. \quad (6.20)$$

Швидкість перетворення можна відобразити через швидкість утворення продуктів реакції, тоді, з урахуванням (6.20):

$$\omega = \nu f n = \nu f \frac{\omega_o}{\gamma} e^{\gamma\tau}, \quad (6.21)$$

де ν – число молекул кінцевого продукту, які утворюються в результаті вступу в реакцію одного активного центру (відповідає середній довжині ланцюга).

Розв'яжемо рівняння (6.21) відносно часу τ та приймемо період індукції як час, за який швидкість перетворення набуде мінімально вимірюваного значення:

$$\tau_{\text{інд}} = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\gamma \omega_{\text{мін}}}{\nu f \omega_o}.$$

У разі великих значень γ , тобто при $f \gg g$ $\gamma \approx f$, швидкість перетворення дорівнює:

$$\omega = \nu \omega_o e^{\gamma\tau},$$

а доступною для вимірювання вона стане після закінчення терміну:

$$\tau_{\text{інд}} = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\omega_{\text{мін}}}{\nu \omega_o}. \quad (6.22)$$

Після періоду індукції реакція завершується за малі частки секунди.

Зміна значення γ за незмінного значення ω_0 різко змінює період індукції (рис. 6.9). У разі зменшення γ значно збільшується період індукції (криві 1 і 2), самоприскорення процесу стає все менш чітко вираженим, і, нарешті, при $\gamma = 0$ (крива 3) кінетична крива має вид прямої. Якщо ще зменшити параметр γ , тобто перейти до області $\gamma_4 < 0$ (крива 4), то характер процесу суттєво зміниться – швидкість реакції не буде збільшуватися, а отже, можна вважати, що реакція практично не відбувається.

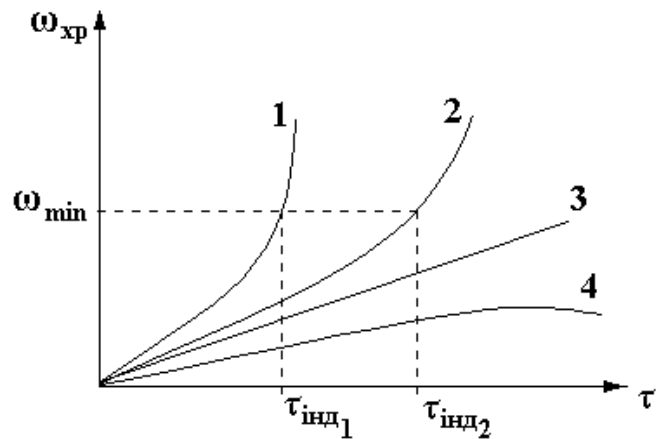


Рисунок 6.9 – Залежність швидкості ланцюгової розгалуженої реакції за різних значень параметра γ : $\gamma_1 > \gamma_2 > 0$; $\gamma_3 = 0$; $\gamma_4 < 0$

Механізм теплового та ланцюгового самоспалахування є різним. У випадку теплового спалахування до його виникнення реакція окиснення йде хоч і з дуже малою, але вимірною швидкістю; при цьому енергія, що виділяється, перетворюється на тепло і прискорює саму реакцію. Для ланцюгового самоспалахування характерною є практично повна відсутність реакції нижче певної межі й миттєве збільшення швидкості реакції до дуже великих значень при переході через цю межу. За час індукції в системі відбувається накопичення активних центрів до критичної концентрації.

6.2.2 Межі ланцюгового самоспалахування*

Виключно ланцюгове спалахування протікає тільки за умови низьких тисків (значно нижче 1 атм.), коли відсутнє помітне розігрівання суміші за рахунок реакції та впливом розігрівання на прискорення реакції можна нехтувати. Відсутність розігрівання зумовлена тим, що за низьких тисків кількість речовини, що вступає в реакцію, достатньо мала, а теплопровідність зі зниженням тиску зменшується не сильно. Таким чином, та незначна кількість теплоти, що виділилася в результаті екзотермічної реакції, швидко розсіюється по всій системі.

* для поглибленого вивчення

Межі областей ланцюгового займання зумовлені загальними законами розгалуження ланцюгів. Наприклад, при окисненні водню киснем за температури системи $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ залежність сумарної швидкості розгалуженої ланцюгової реакції від загального тиску можна зобразити у вигляді графіка (рис. 6.10).

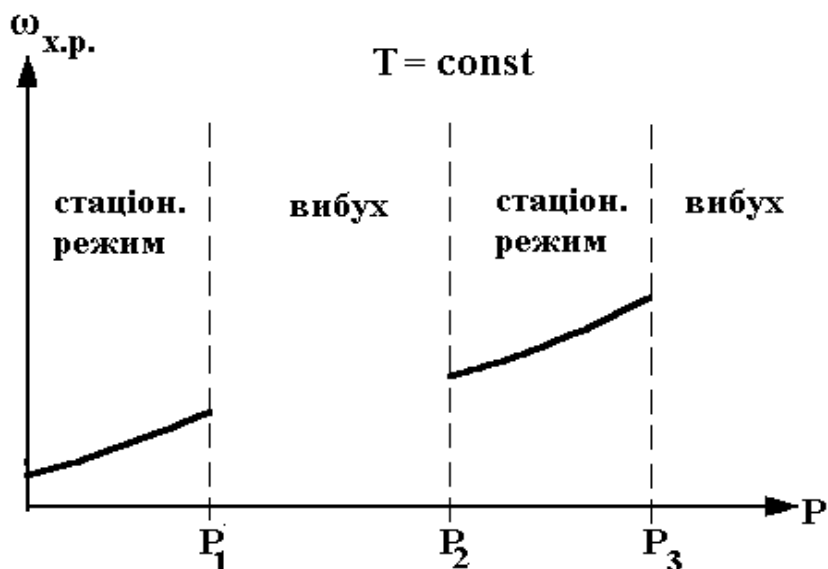


Рисунок 6.10 – Зміна швидкості хімічної реакції окиснення водню залежно від зміни тиску в системі за постійної температури

Таким чином, за цієї температури є деякий інтервал тисків, в якому в системі спостерігається вибух, а вище й нижче його реакція йде зі стаціонарною швидкістю. Дві вибухові межі за тиском називають *першою і другою* або *верхньою й нижньою межами ланцюгового вибуху*. Існує також третя межа за ще більш високих тисків. Ця межа є термічною або ланцюгово-тепловою, коли тепловиділення за рахунок реакції стає настільки високим, що порушується умова ізотермічності, й вибух у реакційній суміші відбувається за рахунок сумарного підвищення швидкості перетворення внаслідок збільшення швидкості розгалуження та збільшення температури.

Зникнення спалахування у разі зниження або підвищення тиску відносно вибухових меж пояснюється існуванням двох типів обриву ланцюгів: 1) при зіткненні активних центрів зі стінкою (гетерогенний обрив ланцюга); 2) при потрійних зіткненнях активних центрів із нейтральними молекулами в об'ємі газової фази (гомо-

генний обрив ланцюга). Отже, загальну швидкість обриву ланцюгів можна представити у вигляді:

$$\omega_g = \omega_{g_s} + \omega_{g_v}, \quad (6.23)$$

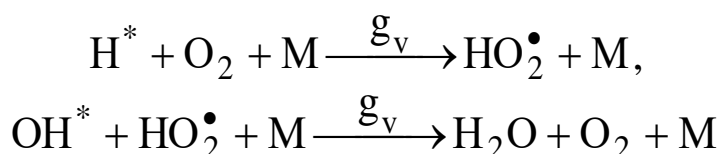
де ω_{g_s} – швидкість гетерогенного обриву ланцюга на стінці;
 ω_{g_v} – швидкість гомогенного обриву ланцюга в об'ємі.

Інтенсивність гетерогенної рекомбінації активних центрів на стінках посудини залежить від питомої поверхні, концентрації активних центрів у системі й визначається швидкістю їх дифузійного переносу до стінок реактора. Цьому процесу сприяє зниження тиску (оскільки коефіцієнт дифузії $D \sim 1/P$), зменшення діаметра посудини, а також збільшення її поверхні. Отже, швидкість гетерогенного обриву ланцюгів дорівнює:

$$\omega_{g_s} = g_s n \frac{S}{V} \frac{1}{P}. \quad (6.24)$$

де g_s – ефективна константа швидкості обриву ланцюга на стінці;
 n – сумарна концентрація активних центрів;
 S – площа поверхні, на якій відбувається гетерогенний обрив ланцюга;
 V – об'єм системи;
 P – загальний тиск у системі.

Реакція обриву ланцюгів в об'ємі відбувається внаслідок взаємодії активного центру з валентнонасиченою молекулою горючої системи і будь-якою молекулою системи, яка забирає на себе надлишок енергії. Наприклад, при окисненні водню киснем такі реакції можуть протікати за схемою:



де H^* , OH^* – активні центри системи;
 HO_2^\bullet – вільний радикал, який має енергію меншу, ніж енергія активації системи;

M – будь-яка валентнонасичена молекула системи, що виступає акцептором надлишкової енергії.

Отже, швидкість гомогенного обриву ланцюгів в об'ємі є пропорційною концентрації активних центрів та квадрату загального тиску:

$$\omega_{g_v} = g_v n P^2, \quad (6.25)$$

де g_v – ефективна константа швидкості обриву ланцюга в об'ємі системи.

Стаціонарний стан системи відповідає умові, коли загальна швидкість обриву ланцюгів за рахунок гетерогенного та гомогенного процесів дорівнює сумі швидкості зародження радикалів та загальної швидкості розгалуження ланцюгів:

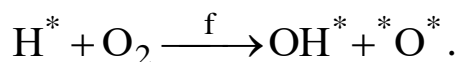
$$\omega_g = \omega_o + \omega_f. \quad (6.26)$$

Якщо припустити, що за відносно низьких тисків процес зародження активних центрів відбувається виключно на поверхні посудини і швидкість цього процесу не залежить від тиску в системі, а визначається лише питомою поверхнею, то швидкість початкового ініціювання дорівнює:

$$\omega_o = k_o \frac{S}{V}, \quad (6.27)$$

де k_o – ефективна константа швидкості зародження ланцюга.

Розгалуження ланцюгів відбувається за рахунок взаємодії активних центрів із валентнонасиченими молекулами в об'ємі, наприклад, реакція, що йде за схемою:



Отже, швидкість розгалуження є пропорційною концентрації активних центрів та тиску в системі:

$$\omega_f = fnP, \quad (6.28)$$

де f – ефективна константа швидкості реакції розгалуження.

Розглянемо докладніше співвідношення цих основних процесів у системі за різних тисків, умови порушення стаціонарного режиму, розрахуємо значення концентрації активних центрів та тиску на межах самоспалахування.

Нижня (перша) межа ланцюгового самоспалахування

За умови низького тиску загальна кількість часток у системі є незначною, радикали легко досягають стінок і майже не зіштовхуються з молекулами в газовій фазі, а отже, зменшується ймовірність процесів обриву ланцюгів в об'ємі, а також проходження процесу розгалуження. Найбільшого значення набувають реакції обриву ланцюгів на твердій поверхні (гетерогенна рекомбінація) – стінках реактора і спеціально внесених у нього осколках скла, металевих дробах і пластинах. Через те, що за тиску меншого, ніж P_n , обривом ланцюгів в об'ємі можна знехтувати, умова *квазістаціонарного стану* в системі, з урахуванням (6.23)–(6.28), відповідає співвідношенню:

$$\begin{aligned} \omega_o + \omega_f &= \omega_{g_s}, \\ k_o \frac{S}{V} + fnP &= g_s n \frac{S}{V} \frac{1}{P}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Розв'яжемо рівняння (6.29) відносно концентрації активних центрів:

$$n = \frac{k_o \frac{S}{V}}{g_s \frac{S}{VP} - fP} = \frac{k_o PS}{g_s S - fVP^2}. \quad (6.30)$$

За тиску меншого, ніж P_n , швидкість розгалуження ланцюгів значно нижче, ніж швидкість їх гетерогенного обриву ($g_s S \gg fVP^2$). Повна швидкість реакції визначається в основному досить малою за

величиною швидкістю зародження ланцюгів; при цьому в системі встановлюється стаціонарна концентрація вільних радикалів, за якої реакція не набуває вибухового характеру (горіння не виникає). У разі збільшення тиску швидкість, із якою радикали можуть досягти стінок посудини і загинути, зменшується; процес розгалуження стає більш значущим, порівняно із процесом обриву ланцюгів, отже концентрація активних центрів різко збільшується, реакція набуває вибухового характеру. Виходячи з рівняння (6.30), цій критичній умові відповідає співвідношення:

$$n \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad g_s S = fVP^2.$$

Тоді *перша (нижня) вибухова межа ланцюгового самоспалахування* дорівнює:

$$P_H = \sqrt{\frac{g_s S}{fV}}. \quad (6.31)$$

Усе, що ускладнює досягнення активними центрами стінок посудини, наприклад, збільшення її діаметра, навіть додавання деякої кількості інертних молекул, знижує нижню межу займання і розширює область самоспалахування до низьких тисків.

Однією з особливостей розгалужених ланцюгових реакцій є вплив стінок реактора на межі займання. За умови виключно теплового самоприскорення стінки реактора не беруть участі у хімічному процесі, у той час як при ланцюговому самоспалахуванні стінки реактора встигають взяти каталітичну участь у процесах знищення й генерування активних центрів. Отже, нижня межа дуже чутлива до природи й розмірів стінок посудини і насамперед залежить від поверхні рекомбінації. Усе, що збільшує ефективність рекомбінації активних центрів на самій поверхні (покриття скла спеціальними солями, заміна скла металами), звужує область спалахування.

При збільшенні температури системи процес розгалуження прискорюється, константа швидкості реакції розгалуження f зростає, P_H зменшується, а пожежна небезпека системи збільшується.

Верхня (друга) межа ланцюгового самоспалахування

В міру збільшення концентрації компонентів реагуючої суміші, тобто з підвищенням загального тиску відносно нижньої межі, швидкість, із якою радикали можуть досягти стінок посудини і загинути, зменшується; при цьому величина g_s падає й може стати настільки малою, що загальна швидкість обриву ланцюгів стає менше, ніж швидкість розгалуження: $\omega_g < \omega_o + \omega_f$. У результаті в системі відбувається вибух.

Зі збільшенням тиску більшої ваги набуває процес обриву ланцюга в об'ємі. Якщо тиск у системі стає більшим за деяке критичне значення (верхня межа тиску), швидкість гомогенного обриву ланцюгів ω_{g_v} стає більшою, ніж швидкість утворення нових центрів у результаті бімолекулярних реакцій розгалуження. Це призводить до того, що з підвищенням тиску займання знову стає неможливим. Якщо знехтувати процесом обриву ланцюгів на стінках посудини, тобто прийняти, що $\omega_{g_s} = g_s \frac{S}{V} \frac{1}{P} \rightarrow 0$, можна записати:

$$\omega_{g_v} > \omega_o + \omega_f.$$

Умова квазістаціонарного стану в системі вище другої межі, згідно (6.23)–(6.28), відповідає співвідношенню:

$$\begin{aligned} \omega_o + \omega_f &= \omega_{g_v}, \\ k_o \frac{S}{V} + fnP &= g_v nP^2. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Розв'язуючи це рівняння відносно концентрації активних центрів, отримуємо вираз для стаціонарної концентрації активних центрів, за якої реакція не набуває вибухового характеру вище другої вибухової межі:

$$n_{\text{стац}}^B \approx \frac{k_o \frac{S}{V}}{g_v P^2 - fP}. \quad (6.33)$$

Верхню (другу) межу тиску можна знайти, виходячи з рівняння (6.33) та умови:

$$n \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad g_v P^2 = f P.$$

Отже, друга (верхня) межа тиску ланцюгового самоспалахування дорівнює:

$$P_B = \frac{f}{g_v}. \quad (6.34)$$

Усе, що збільшує ефективність рекомбінації активних центрів в об'ємі, наприклад, введення в якості розріджувача CO_2 замість N_2 або інгібіторів, знижує верхню межу і звужує область спалахування. Значення P_B дуже слабо залежить від поверхні, розмірів і форми посудини. Збільшення температури системи призводить до збільшення швидкості розгалуження, а отже P_B також збільшується.

Третя межа ланцюгового самоспалахування (ланцюгово-тепловий вибух)

Як вже було сказано, виключно ланцюгове самоприскорення реакції можливе тільки за досить низького тиску, коли внаслідок низької концентрації реагуючих молекул тепло, що виділяється в результаті реакції, встигає розсіятися в системі, й температура суттєво не збільшується. У разі підвищення тиску вище третьої межі ($P > P_3$) знову виникає займання. Це пояснюється тим, що за збільшення концентрації реагуючих молекул тепло, яке виділяється внаслідок протікання екзотермічних реакцій розгалуження ланцюгів, не розсіюється, а підвищує енергію реагуючих компонентів. Швидкість розгалуження ланцюгів експоненційно зростає з підвищенням температури.

Таким чином, ланцюгова реакція, що спочатку протікала із незначною швидкістю, починає прискорюватися вже внаслідок саме розігрівання реакційного середовища через збільшення швидкості тепловиділення, тобто на ланцюгове прискорення накладається тепловий саморозгін реакції. Підвищення температури й розмноження активних центрів є взаємозалежними і відбуваються одночасно – ланцюгова реакція розгалуження ініціює адіабатичний про-

цес, що швидко розвивається. Створюються умови, достатні для виникнення теплового вибуху. При цьому виникає ланцюгово-теплове самоспалахування.

Значення тиску, за якого швидкості розгалуження й обриву ланцюгів знов зрівняються, і буде третьою ланцюговою межею. Третю межу визначають з урахуванням (6.23)–(6.28) як найбільший корінь рівняння:

$$k_o \frac{S}{V} + fnP = g_s n \frac{S}{V} \frac{1}{P} + g_v n P^2,$$

$$P_3 = \frac{V}{S} \frac{g_v}{g_s f}. \quad (6.35)$$

Така комбінована ланцюгово-теплова природа займання є характерною для багатьох реальних газоподібних вибухових систем. Після того, як унаслідок автокаталітичного прискорення хімічної реакції швидкість тепловиділення перевищить швидкість тепловідведення, починається прогресуюче прискорення реакції й тепловиділення не тільки під впливом каталітичного продукту, але і завдяки безперервному підвищенню температури системи. Таким чином, передвибуховий процес власне теплового вибуху починається лише після досягнення, внаслідок автокаталітичного процесу, деякої критичної швидкості реакції $\omega_{кр}$ і відповідної критичної швидкості тепловиділення.

Зміну констант реакцій обриву й розгалуження ланцюгових реакцій з тиском можна зобразити у вигляді графіка, на якому видно межі ланцюгового спалахування (рис. 6.11).

З підвищенням тиску константа швидкості гетерогенного обриву ланцюгів g_s зменшується, а константа гомогенного обриву ланцюгів g_v збільшується.

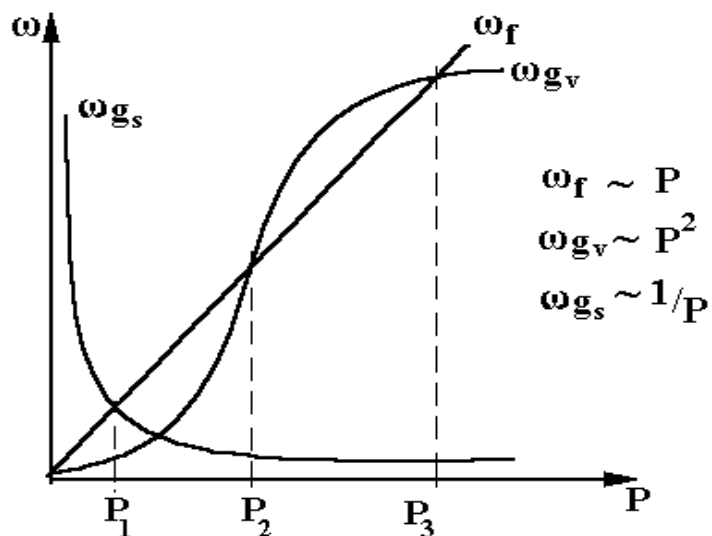


Рисунок 6.11 – Зміна швидкостей розгалуження, гомогенного та гетерогенного обриву ланцюга за тиском системи

Загальна величина $g = g_s + g_v$ змінюється від тиску, залежно від того, яка складова є більш значущою. Константа швидкості розгалуження f збільшується з тиском, але значно повільніше, ніж g_v .

Якщо величина $g = g_s + g_v$ є більшою за f , то в системі спостерігається стаціонарний стан; якщо сумарна константа g є меншою, ніж f , то в системі виникає ланцюговий вибух; рівність цих констант відповідає критичному значенню тиску (верхній і нижній ланцюговим межам тиску).

Залежність вибухових меж (критичного тиску самоспалахування) від температури можна подати у вигляді графіку (рис. 6.12).

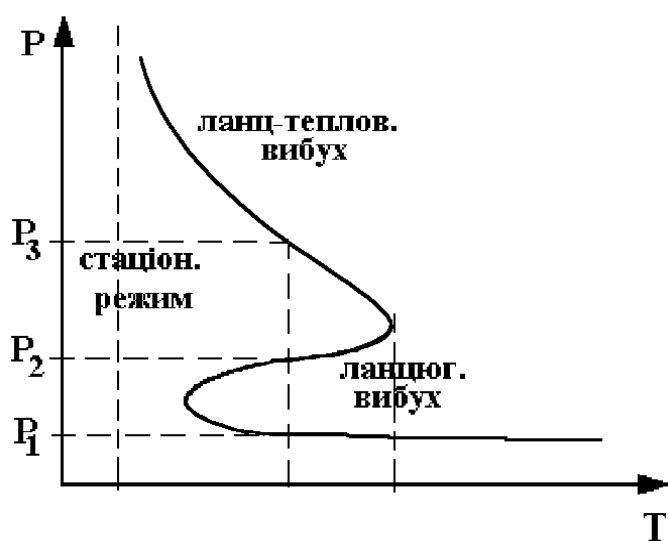


Рисунок 6.12 – Зміна температури самоспалахування залежно від загального тиску системи

З рис. 6.12 видно, що існують такі температури системи, вище яких через велике значення швидкості процесу розгалуження суміш вибухає за всіх тисків, і нижче яких не вибухає зовсім через низьку швидкість розгалуження ланцюгів. Наприклад, для суміші водню з киснем такими температурами є $600\text{ }^\circ\text{C}$ і $460\text{ }^\circ\text{C}$.

Гілки нижньої й верхньої меж спалахування утворюють специфічну криву, яку прийнято називати *півостровом самоспалахування*.

Таким чином, процес самоспалахування систем, у яких окисником є кисень, завжди носить комбінований характер – і тепловий, і ланцюговий. Виключно ланцюговий механізм прискорення реакції можливий тільки за дуже низьких тисків (перша межа самоспалахування). Самоспалахування за виключно тепловим механізмом реалізується насамперед у тих випадках, коли в системі не виникає розгалуження ланцюгів. Такими, наприклад, є суміші $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ і $\text{H}_2 + \text{Br}_2$, для яких властиві лінійні реакції продовження ланцюга, а також нестійкі ендотермічні сполуки, що мономолекулярно розпадаються (метилнітрат, ацетилен, гідразин).

§ 6.3 Температура самоспалахування

Параметром, що характеризує процес самоспалахування, є *температура самоспалахування* – найменша температура горючої системи, за якої відбувається різке збільшення швидкості хімічної реакції окиснення, що завершується виникненням горіння без дії джерела запалювання.

Температура самоспалахування відповідає таким граничним умовам у горючій системі, за яких відбувається порушення теплової рівноваги між швидкістю тепловиділення реакції окиснення та швидкістю тепловіддачі від системи через стінки посудини в навколишнє середовище (рис. 6.13), внаслідок чого створюються умови, що призводять до стрибкоподібного підйому температури за рахунок самонагрівання горючої суміші.

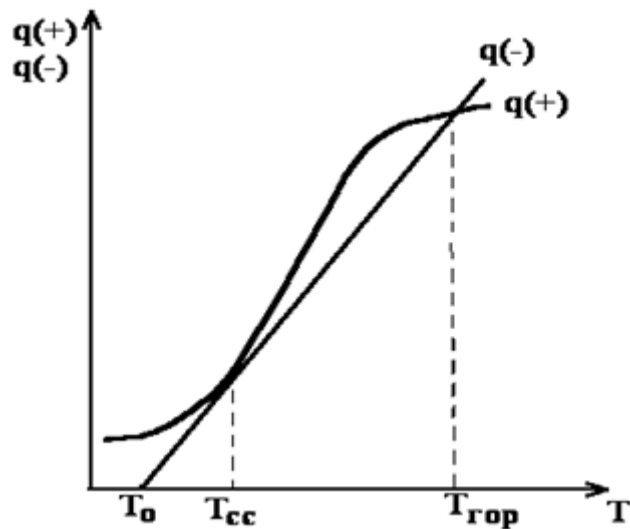


Рисунок 6.13 – Критичне співвідношення інтенсивностей тепловиділення і тепловіддачі при самоспалахуванні

Іншими словами, за температури самоспалахування горіння речовини ще не виникає. Воно виникає й поширюється за температури горіння, яка значно перевищує температуру самоспалахування. Наприклад, температура самоспалахування бензину дорівнює $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура його горіння (полум'я) дорівнює $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стрибок температури з 260 до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ є результатом самонагрівання суміші пари бензину з повітрям.

Оскільки виникнення горіння можливе внаслідок різної зміни тепловиділення і тепловіддачі (збільшення тепловиділення, зменшення тепловіддачі або одночасна зміна $q(+)$ і $q(-)$), то температура самоспалахування не є чітко постійною величиною, а залежить від законів зміни інтенсивностей тепловиділення і тепловіддачі. Проте, будь яке збільшення інтенсивності тепловиділення зменшує температуру самоспалахування, а зростання тепловіддачі призводить до збільшення температури самоспалахування.

6.3.1 Фактори, що впливають на температуру самоспалахування

Для забезпечення пожежної безпеки технологічних процесів необхідно враховувати чинники, що впливають на температуру самоспалахування. За збільшення інтенсивності тепловиділення система раніше може досягти критичного значення температури, за якого швидкість хімічної реакції різко збільшується, а отже, процес окиснення переходить до горіння. Таким чином T_{cc} зменшується. І навпаки, збільшення інтенсивності тепловіддачі від горючої системи знизить імовірність виникнення горіння, тобто T_{cc} зростає.

Параметри, зміна яких буде впливати на температуру самоспалахування T_{cc} , можна побачити з математичного виразу критичних умов самоспалахування:

$$Q_H V_{гс} \varphi_{гр}^m \varphi_{ок}^n k_o \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_{cc}}\right) = \alpha S_{гв} (T_{cc} - T_o).$$

На T_{cc} речовин, а отже і на пожежну небезпеку того процесу, в якому обертається ця горюча речовина, будуть впливати три групи факторів, які характеризують вид горючої речовини, склад горючої суміші, а також умови, в яких знаходиться горюча суміш.

До першої групи чинників відносяться: теплотворна здатність горючої речовини Q_H (залежить від складу горючої речовини); середня довжина карбонового ланцюга (залежить від будови і просторової структури горючої речовини).

До другої групи відносяться: концентрація горючої речовини в суміші; концентрація кисню в окисному середовищі; наявність негорючих газів у суміші; наявність каталізаторів або інгібіторів горіння.

До третьої групи можна віднести фактори: об'єм і форма посудини; коефіцієнт конвективної тепловіддачі; тиск у системі; початкова температура горючої суміші.

Розглянемо докладніше перераховані чинники, вважаючи, що досліджується зміна температури самоспалахування від одного параметра, зберігаючи всі інші параметри постійними для даної горючої суміші.

Вид горючої речовини

Різні горючі речовини відрізняються чисельним значенням температури самоспалахування T_{cc} , оскільки схильність різних сполук до реакцій окиснення неоднакова.

Температура самоспалахування у різних класів сполук залежить від схильності цих сполук до реакцій окиснення (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Температури самоспалахування різних вуглеводнів

| Вуглеводні | Формула | T_{cc} , К | Вуглеводні | Формула | T_{cc} , К |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| Насичені | | | Ненасичені | | |
| Метан | CH_4 | 810 | | | |
| Етан | C_2H_6 | 789 | Етен | C_2H_4 | 708 |
| Пропан | C_3H_8 | 747 | Пропен | C_3H_6 | 683 |
| Бутан | C_4H_{10} | 704 | Бутен | C_4H_8 | 657 |
| Пентан | C_5H_{12} | 559 | Пентен | C_5H_{10} | 546 |
| Гексан | C_6H_{14} | 506 | Гексен | C_6H_{12} | 527 |
| Ізомерної будови | | | Ароматичні | | |
| Ізобутан | $CH_3CH(CH_3)CH_3$ | 749 | Бензол | C_6H_6 | 864 |
| Ізопентан | $CH_3CH(CH_3)C_2H_5$ | 705 | Толуол | $C_6H_5CH_3$ | 841 |
| Ізогексан 2-метилпентан | $CH_3CH(CH_3)C_3H_7$ | 579 | Етилбензол | $C_6H_5C_2H_5$ | 733 |
| Ізогексан 2,3-диметилбутан | $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$ | 708 | Діетилбензол | $C_6H_4(C_2H_5)_2$ | 677 |

Окислювально-відновні реакції, що лежать в основі процесу горіння, протікають через розрив зв'язків у молекулах і утворення проміжних активних центрів. За збільшення енергії розриву зв'язку важче йде реакція окиснення, а отже, самонагрівання буде протікати повільно, температура самоспалахування при цьому підвищується. Найбільшу T_{cc} мають ароматичні вуглеводні. Наприклад, у бензолу T_{cc} дорівнює 864 К, а у циклогексану – 543 К; ще менша температура самоспалахування у гексану – 506 К. Сполуки з ненасиченими зв'язками окислюються легше, ніж насичені вуглеводні з тією ж кількістю атомів карбону, отже і температура їх самоспалахування, в основному, нижче.

Для вуглеводнів ізомерної будови зі збільшенням розгалужень у молекулі T_{cc} підвищується. Так, *n*-бутан має температуру самоспа-

лахування 704 К, а ізобутан (метилпропан) – 749 К; *n*-гексан C₆H₁₄ – 506 К, ізогексан з одним розгалуженням (2-метилпентан) – 579 К, а ізогексан із двома розгалуженнями (2,3-диметилбутан) – 708 К.

Розглянемо, як змінюється температура самоспалахування речовин в одному гомологічному ряду. У кожному гомологічному ряду найбільшу температуру самоспалахування має перший член, через те що його молекула є найбільш стійкою до приєднання кисню. У міру збільшення довжини карбонового ланцюга і молекулярної маси гомологів енергія зв'язку С–Н слабшає, тому що значна її частина витрачається на внутрішні ступені свободи: обертання і коливання. Відбувається зміна геометричної конфігурації молекули і полегшується можливість реагування пального з окисником, температура самоспалахування T_{cc} знижується. Наприклад, енергія розриву зв'язку С–Н у молекулі метану дорівнює 425,0 кДж·моль⁻¹, а в етану – 410,1 кДж·моль⁻¹. Температури самоспалахування для цих речовин відповідно дорівнюють 810 і 789 К. Крім того, зі збільшенням молярної маси гомологів (збільшення кількості атомів карбону в молекулі горючої речовини) збільшується теплота згорання речовини, а отже, прискорюється саморозігрівання системи. Це призводить до того, що рівність між тепловиділенням і тепловіддачею наступить за нижчої температури, тобто температура самоспалахування зменшується.

Проте у кожному гомологічному ряду зі збільшенням молекулярної маси відбувається зміна агрегатного стану сполук: від газів до рідин і твердих речовин. Тому з переходом до вищих гомологів ряду залежність T_{cc} від хімічної будови вже не виявляється так наочно: позначаються фізичні ефекти взаємодії у конденсованій фазі. За збільшення довжини нерозгалуженого ланцюга в молекулах одного гомологічного ряду, починаючи з дев'яти – десяти атомів карбону (C₉–C₁₀), енергія зв'язків відрізняється не на багато, а отже T_{cc} змінюється мало. Зміну температури самоспалахування в гомологічних рядах алканів, алкенів та деяких ароматичних вуглеводнів, залежно від числа атомів карбону в молекулі, можна прослідкувати за даними табл. 6.2.

На рис. 6.14 показано залежність температури самоспалахування насичених вуглеводнів від їх будови і середньої довжини карбонового ланцюга, побудовану на підставі експериментальних даних.

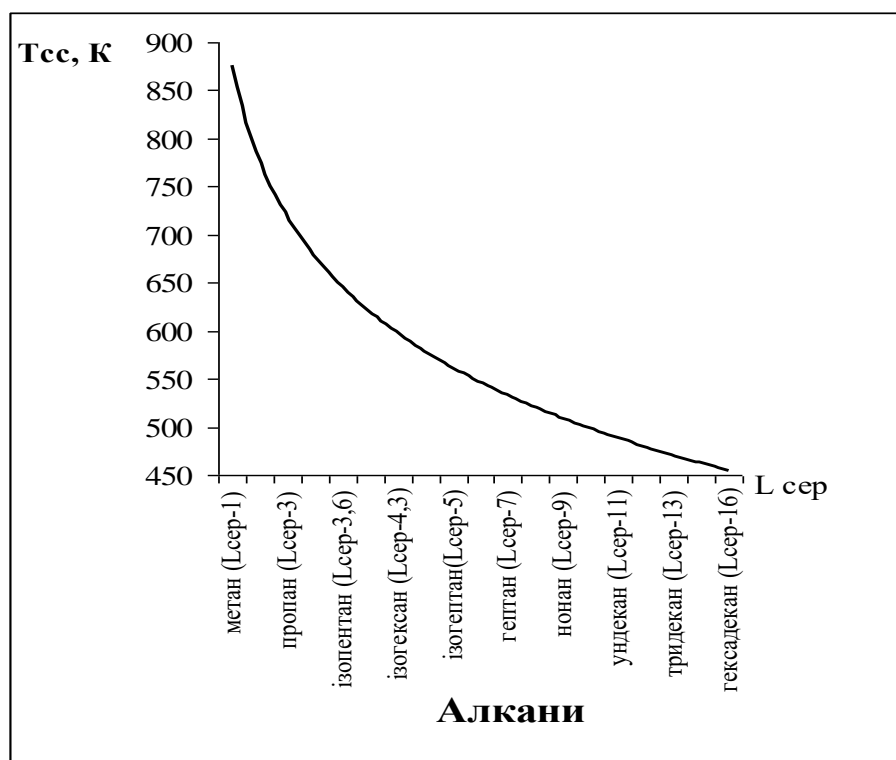


Рисунок 6.14 – Залежність температури самоспалахування парафінових вуглеводнів від середньої довжини карбонового ланцюга

Температура самоспалахування складних речовин та матеріалів залежить від фракційного складу й маси вуглеводнів, що входять до складу матеріалу. Чим нижче межі кипіння тієї або іншої фракції, тобто чим вона легше випаровується, тим небезпека її самоспалахування менша, оскільки температура самоспалахування зменшується зі збільшенням середньої молекулярної маси нафтопродукту. Важкі нафтопродукти самоспалахують за температури 210–350 °С, бензини – за температур 260–440 °С [35].

Необхідно пам'ятати, що температура самоспалахування є параметром пожежної небезпеки речовин у всіх агрегатних станах. Рідини мають температуру кипіння меншу, ніж температура їх самоспалахування, тому перше ніж виникне горіння, речовина переходить із рідкого стану в газоподібне, отже самоспалахувати буде пара. Самоспалахування твердих горючих матеріалів (ТГМ) необхідно розглядати у двох аспектах, що відповідає наявності двох груп твердих речовин за їх поведінням при нагріванні, а саме – тих, що газифікуються, та безгазових (ТГМ, які при нагріванні не утворюють горючих газів у кількості, достатній для полум'яного горіння).

У твердих горючих матеріалів, які при нагріванні газифікуються з утворенням летючих продуктів розкладання (ЛПР), тобто сублимують або можуть плавитися, випаровуватися чи розкладатися, температура самоспалахування буде відповідати температурі самоспалахування суміші горючих газів, що утворюються.

Таким чином, *температура самоспалахування твердих горючих матеріалів*, що газифікуються, – це найменша температура повітряної суміші летючих продуктів розкладання, над поверхнею матеріалу, за якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції, що призводить до виникнення горіння водночас у всьому прогрітому об'ємі без дії джерела запалювання.

Проте, деякі ТГМ, що газифікуються, крім летючих продуктів при розкладанні утворюють ще й твердий вуглецевий залишок (ТВЗ). Можна говорити про існування такої температури цього залишку, за якої різко прискорюється швидкість його гетерогенного окиснення у повітрі. Тобто, дана група речовин буде мати дві температури самоспалахування, причому для вуглецевого залишку вона менша, ніж для газоподібних продуктів розкладання (див. табл. 6.3). У цьому випадку за температуру самоспалахування ТГМ приймають саме температуру самоспалахування твердого вуглецевого залишку, як більш низьку.

Таблиця 6.3 – Температури самоспалахування летючих та твердих продуктів розкладання ТГМ

| Речовина | Температура самоспалахування, К | |
|------------|---------------------------------|-----|
| | ЛПР | ТВЗ |
| Бавовна | 680 | 478 |
| Торфоплита | 572 | 460 |

Безгазові тверді горючі матеріали, в першу чергу це карбонізовані матеріали (деревинне вугілля, металургійний кокс та ін.), за звичайних умов нагрівання не утворюють летючі продукти, тому до самоспалахування газової фази не здатні. Але так само, як і для газів, для безгазових твердих горючих матеріалів існує найменша температура, за якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції окиснення, що призводить до виникнення гетерогенного горіння у всьому прогрітому об'ємі водночас без дії джерела запалювання. Таку температуру будемо умовно називати температурою самоспалахування безгазових ТГМ. Необхідно відрізнити

цю температуру від *температури тління*, яку при самозайманні твердих горючих матеріалів визначають як температуру середовища, за якої виникає осередок тління за рахунок самоприскорення реакції гетерогенного окиснення.

Температура самоспалахування твердих горючих матеріалів, залежить не тільки від складу продуктів розкладання, але і від ступеню подрібнення. Окремо виділяють дрібнодисперсний стан твердих речовин, пил, який має інші параметри пожежної небезпеки, ніж цільний твердий горючий матеріал. Це, у першу чергу, пояснюється наявністю у речовини в пилоподібному стані більшої реакційної поверхні. Важливе значення має стан такої системи – аерозоль (пил, завислий у повітрі) або аерогель (пил, осілий із повітря на деякій поверхні). Температура самоспалахування аерозолу за інших однакових умов завжди більша, ніж температура самоспалахування аерогелю через велику інтенсивність тепловтрат у навколишнє середовище (див. табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Температура самоспалахування пилу у стані аерозоль і аерогель

| Матеріал | Температура самоспалахування, °С | |
|---------------|----------------------------------|--------------------------|
| | аерозоль | аерогель |
| Zn | 600 | 310 |
| Fe | 400 | 240 |
| Mg | 430 | 510 |
| Ca | 740 | 740 |
| Al (27 мкм) | 520 | 410 (320 _{тл}) |
| Si | 780 | 760 |
| Антрацен | 960 | 470 |
| Гідрохінон | 800 | 515 |
| Поліакріламід | 410 | 240 |

При цьому необхідно враховувати лінійні розміри скупчення матеріалу і ступінь його подрібнення: чим більша дисперсність матеріалу, тим більша питома поверхня матеріалу, на якій відбувається процес газоутворення і окиснення, а отже, швидкість реакції збільшується, температура самоспалахування зменшується. У табл. 6.5 наведені температури самоспалахування сірчаного колчедану залежно від середнього розміру часток фракцій матеріалу.

Таблиця 6.5 – Температура самоспалахування різних фракцій сірчаного колчедану

| Середній розмір часток фракцій, мм | Температура самоспалахування, К |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 0,20 – 0,15 | 679 |
| 0,15 – 0,10 | 674 |
| 0,10 – 0,08 | 673 |
| < 0,08 | 613 |

Склад горючої суміші

Як відомо, інтенсивність тепловиділення є функцією швидкості хімічної реакції окиснення, яка, у свою чергу, залежить від концентрації реагуючих компонентів. Отже, існують такі критичні концентрації горючої речовини або окисника, за яких тепловиділення буде недостатньо для самонагрівання системи і подальшого самоспалахування.

Концентрація горючої речовини

Оскільки швидкість хімічної реакції, а отже й інтенсивність тепловиділення, є максимальними за стехіометричного співвідношення горючої речовини й окисника, то мінімальне значення температури самоспалахування спостерігається за стехіометричної концентрації горючої речовини.

Схематично зміну температури самоспалахування залежно від концентрації горючої речовини в суміші відображено на рис. 6.15.

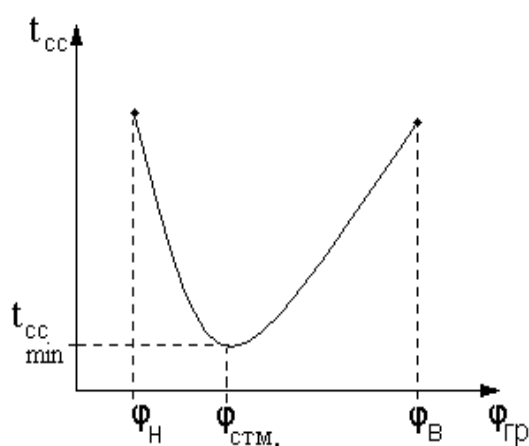


Рисунок 6.15 – Залежність T_{cc} від концентрації горючої речовини в суміші

За зміни концентрації пального від стехіометричної як у бік бідних сумішей (нестача горючої речовини і надлишок окисника), так і у бік багатих сумішей (надлишок горючої речовини і нестача окисника) швидкість хімічної реакції зменшується, більша кількість теплоти витрачається на нагрівання газів, які не беруть участі у реакції. Це призводить до того, що перевищення тепловиділення над тепловіддачею може наступити в такій суміші тільки за більш високої температури.

Починаючи з деякого граничного значення вмісту горючої речовини, суміші як бідні, так і багаті не здатні самоспалахувати. Такі концентрації горючої речовини називають концентраційними межами поширення полум'я (див. гл. 5).

У таблиці 6.6 представлено експериментальні дані по визначенню температури самоспалахування метаноповітряної суміші за різних концентрацій горючого газу.

Таблиця 6.6 – Залежність температури самоспалахування метаноповітряної суміші від концентрації метану

| Концентрація CH_4 , % | 2 | 4 | 5 | 7 | 10 | 12 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $T_{\text{сс}}$, °C | 710 | 696 | 540 | 697 | 707 | 724 |

Концентрація кисню в окисному середовищі

Температура самоспалахування суттєво залежить від вмісту кисню в окисному середовищі. Оскільки вміст кисню в повітрі не перевищує 21 %, то частина тепла, що виділилася при окисненні горючої речовини, буде витрачатися на нагрівання великої кількості азоту, що не бере участі в реакції окиснення. При додатковому введенні в повітря кисню швидкість хімічної реакції, а отже і швидкість тепловиділення, збільшуються, а температура самоспалахування зменшується. При контакті деяких видів горючих речовин із чистим киснем можливе таке різке зниження температури самоспалахування, що навіть за температури навколишнього середовища виникає тепловий вибух. У цьому випадку ми будемо говорити про хімічне самозаймання (докладніше див. главу 7, § 7.3.3).

Схематично зміну температури самоспалахування залежно від концентрації кисню в окисному середовищі відображено на рис. 6.16.

За зменшення вмісту кисню в окисному середовищі (наприклад, за рахунок додавання у повітря інертних домішок) швидкість реакції окиснення, а отже, й інтенсивність виділення тепла в системі зменшуються. Температура самоспалахування при цьому зростає.

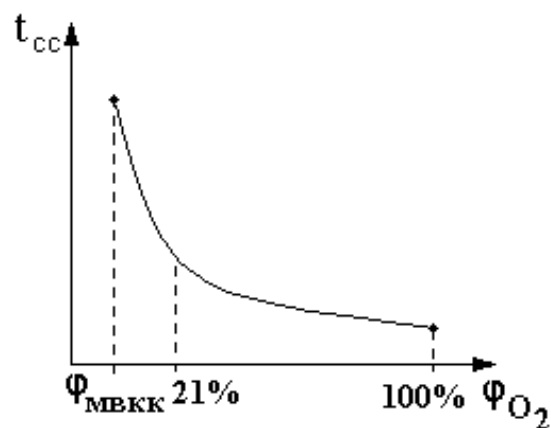


Рисунок 6.16 – Залежність температури самоспалахування від концентрації кисню в окисному середовищі

У табл. 6.7 наведено температури самоспалахування сумішей деяких нафтопродуктів із повітрям і киснем.

Таблиця 6.7 – Значення температури самоспалахування сумішей нафтопродуктів з повітрям і киснем

| Нафтопродукт | Температура самоспалахування, °С | |
|-----------------|----------------------------------|-----------|
| | у кисню | у повітрі |
| Ефір | 301 | 647 |
| Бензин | 311 | 685 |
| Гас | 285 | 609 |
| Дизельне паливо | 327 | 515 |

Існує критичне значення вмісту кисню в системі, за якого виникнення горіння стає неможливим, – *мінімальна вибухонебезпечна концентрація кисню $\varphi_{\text{мвкк}}$* (докладніше див. гл. 5).

Якщо нагрівають суміш твердих горючих матеріалів з різними окисниками, наприклад, піротехнічні суміші, температура самоспалахування залежить від виду окисника. Найменшу температуру самоспалахування мають суміші з бертолетовою сіллю KClO_3 , більшу – суміші з селітрою KNO_3 або NH_4NO_3 та перхлоратом калію KClO_4 .

Концентрація негорючих компонентів у суміші

При розбавленні суміші горючої речовини й окисника інертними компонентами відбувається зниження концентрації реагуючих речовин; при цьому знижується швидкість хімічної реакції, а отже й інтенсивність тепловиділення, частина тепла витрачається на нагрівання додаткового негорючого газу. Внаслідок цього період індукції й температура самоспалахування будуть підвищуватися.

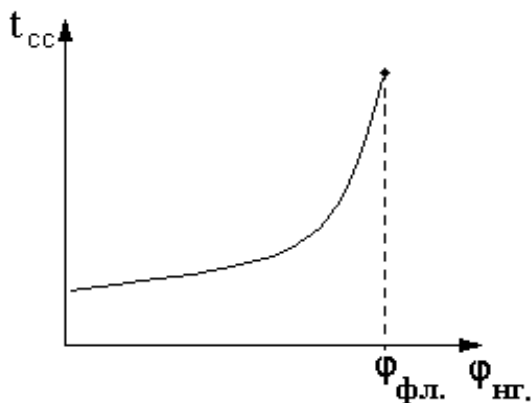


Рисунок 6.17 – Залежність температури самоспалахування від концентрації інертного газу в горючому середовищі

Схематично зміну температури самоспалахування залежно від концентрації негорючого газу показано на рис. 6.17.

Існує критичний вміст негорючих домішок, за якого тепловтрати перевищують інтенсивність виділення тепла внаслідок протікання реакції окиснення в системі, отже виникнення горіння стає неможливим.

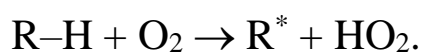
Таким чином, для запобігання самоспалахуванню горючих систем в умовах технологічного процесу можна використати введення в повітряну зону закритого технологічного обладнання інертних газів-розріджувачів. Запобігання виникненню горіння за допомогою розбавлення інертними газами називають *флегматизацією*, а розріджувачі – *флегматизаторами*.

Чим більшою є теплоємність розріджувача, тим більше тепла він може відібрати від системи під час протікання в ній реакції окиснення. Зі збільшенням інтенсивності тепловіддачі T_{cc} системи зростає, а отже, ефективність розріджувача збільшується.

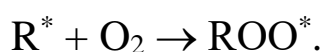
Наявність каталізаторів або інгібіторів

Значний вплив на температуру самоспалахування речовин створює наявність у суміші хімічно-активних домішок – каталізаторів або інгібіторів. Їх дія зумовлена ланцюговим механізмом реакції окиснення, що протікає в системі за період індукції.

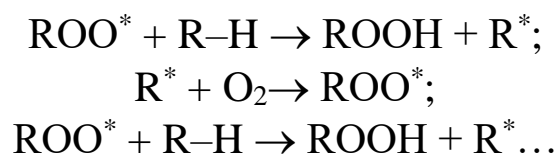
Схематично процес окиснення вуглеводню киснем можна представити реакцією (докладніше див. главу 2):



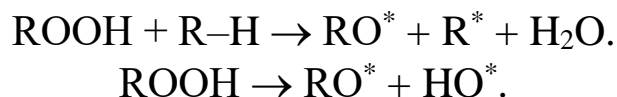
Цьому процесу сприяють підвищена температура, теплове або радіоактивне випромінювання. Радикал, що утворився, R^* активно взаємодіє з новою молекулою кисню:



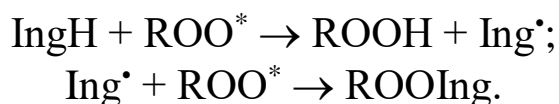
Перекисний радикал ROO^* , який є більш активним у порівнянні з радикалом R^* , миттєво вступає у подальшу взаємодію з горючою речовиною і таким чином ланцюг окиснення розвивається:



Гідроперекис може взаємодіяти з молекулами вуглеводнів або розкладатися з утворенням нових активних радикалів:



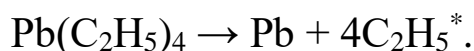
Загальмувати процес окиснення і зменшити небезпеку стрибкоподібного прискорення реакції можна за рахунок введення *інгібіторів (антиоксидантів)*. Домішки інгібітору активно гальмують реакції розгалуження ланцюгів, а отже, температура самоспалахування системи зростає. Найбільш ефективними інгібіторами окиснення у передвибуховий період є ароматичні аміни і феноли. Механізм дії цих інгібіторів пояснюється протіканням реакцій молекул інгібітору з пероксидними радикалами з передаванням активним радикалам рухомого атому гідрогену аміної або фенольної групи. При цьому активний радикал ROO^* заміщується на малоактивний інгібіторний радикал Ing^* , який у свою чергу вступає у подальші хімічні реакції з утворенням стабільних молекул за схемою:



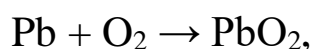
Таким чином відбувається загибель активних центрів полум'я, розвиток ланцюга окиснення (швидкість реакції) гальмується, температура самоспалахування підвищується.

Практичне застосування інгібуючі добавки знаходять для зниження детонації палива у двигунах внутрішнього згорання (так звані *антидетонатори*). Найбільш ефективні антидетонатори знайдені серед органічних похідних свинцю, олова, талію, вісмуту, селену, телуру, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, хрому й інших металів. Зокрема як антидетонатори були вивчені алкіли, карбоніли металів, комплексні солі. Високими антидетонаційними властивостями володіє комплексна сполука пентакарбонілу заліза $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_3\text{X}(\text{C}_8\text{H}_{16})_5$. Відзначено антидетонаційні властивості таких сполук як карбоніл нікелю, 2-етилгексонат кобальту, діетилдиселенід, тетрабутилолово, ацетилацетонати кобальту і хрому, лаурат індію та ін.

За високих температур у камері згорання антидетонатори, наприклад тетраетилсвинець (ТЕС), повністю розкладаються. При розкладанні ТЕС утворюються свинець та етильний радикал:



Свинець, що утворився, окислюється з утворенням діоксиду свинцю:



який вступає в реакцію з перекисами і руйнує їх:



При цьому утворюються малоактивні продукти окиснення вуглеводнів і оксид свинцю, який взаємодіє з киснем повітря і знову окислюється до діоксиду свинцю, здатного реагувати з новою перекісною молекулою. Таким чином, один атом свинцю, відновлюючись і окислюючись, здатний зруйнувати велику кількість перекісних молекул. Кожна зруйнована перекісна молекула, відповідно до ланцюгової теорії, могла бути початком утворення самостійного ланцюга нових перетворень перекисів. Цим пояснюється висока ефективність малих кількостей антидетонаторів.

Введення ТЕС у вуглеводневу повітряну суміш різко послаблює інтенсивність первинного холодного полум'я (що фіксується за зростанням тиску і наявністю світіння), подовжує затримку появи вторинного полум'я й, нарешті, ускладнює наступний вибух (він стає можливим лише за більш високих тисків).

Спочатку антидетонаційний ефект присадок пояснювали тільки впливом розпиленого металу. Однак незабаром було показано, що введення дрібнодисперсних часток металу, зокрема свинцю, безпосередньо в камеру згоряння чинить лише незначну антидетонаційну дію. Крім того, різні сполуки того самого металу виявилися різними за ефективністю (в %) залежно від органічної складової молекули антидетонатора (табл. 6.8).

Таблиця 6.8 – Ефективність різних антидетонаторів відносно тетраетилсвинцю, %

| | | | |
|---------------------|------|------------------------|------|
| Діетилтелур | 33,3 | Трифенілвісмут | 18,2 |
| Тетрафенілсвинець | 59,0 | Трифенілмиш'як | 1,4 |
| Тетраетилолово | 4,0 | 2-Етилгексоат кобальту | 29,0 |
| Дихлордіетилсвинець | 67,0 | 2-Етилгексоат свинцю | 5,3 |
| Діетилселен | 10,0 | Етилксантогенат свинцю | 7,0 |

Теорія багатостадійної дії антидетонаційних присадок приділяє важливу роль як металу, так і органічному радикалу. У роботах А.М. Воїнова й інших дослідників [65, 66, 67] виявлено різний механізм дії антидетонаційних присадок, що містять той самий метал. Це свідчить про активну роль органічної частини антидетонатора. Допоміжну роль органічної частини антидетонатора можна пояснити за допомогою *перекісної теорії детонації*. Було виявлено наявність принаймні двох груп антидетонаторів, що відрізняються за механізмом дії. Одна група (ТЕС, ферроцен, циклопентадієнілтрикарбонілмарганець) діє, подібно ТЕС, на межі холоднополум'яного й гарячого вибуху, а інша (ароматичні аміни, карбоніли заліза, марганцю й нікелю) впливає головним чином на температурні межі виникнення холодного полум'я й частково – на межі гарячого вибуху. Дія другої групи антидетонаторів проявляється до появи холодного полум'я. Існують антидетонатори із проміжним механізмом дії, наприклад, внутрішньокомплексні сполуки міді.

Практичне застосування знаходять і такі речовини, антидетонаційний ефект яких проявляється у значно більших концентраціях. Серед таких речовин частіше використовують ароматичні аміни – похідні аніліну $C_6H_5NH_2$. Він є одним із перших антидетонаторів, що знайшли практичне застосування. Довгий час анілін служив еталоном для оцінки антидетонаційної стійкості палив (“аніліновий еквівалент”).

Отже, інгібітори, які в горючій суміші розкладаються з виділенням металу в дисперсному стані, гальмують процеси низькотемпературного окиснення вуглеводнів, швидкість хімічної реакції зменшується, а температура самоспалахування системи збільшується.

За наявності в системі *каталізатора* окиснення швидкість хімічної реакції зростає; при цьому збільшується інтенсивність тепловиділення, а температура самоспалахування дещо падає. До каталізаторів горіння відносять металоорганічні сполуки перехідних металів VIII групи (нікель, кобальт, марганець, залізо), лужноземельних металів (кальцій, барій, магній), рідкоземельних металів (лантан, церій, празеодім, гадоліній), а також ефективні сполуки лужних металів (натрій, калій, цезій) і амфотерних металів (алюміній, гер-

маній). Установлено, що вони знижують рівень енергії активації палив, тобто роблять так, що для запалювання горючої системи потрібно набагато менше енергії, а температура, за якої виникає горіння, різко зменшується. Явище прискорення реакції окиснення вуглеводнів такими сполуками пояснюється уповільненням реакції розпаду пероксидів у полум'ї, що, у свою чергу, зумовлює підвищення реакційної здатності проміжних компонентів горючої системи.

У техніці каталізatori окиснення палив називають *продетонаторами* і використовують їх для ефективного зниження утворення сажі (часток вуглецю), що є продуктом неповного згоряння палива у двигунах внутрішнього згоряння. Такі антисажові комплекси металоорганічних сполук, наприклад, тетраетил германію, комплекс N-окси-дифеніламіну і груп лужноземельних, рідкоземельних металів, а також металів перехідної групи, знижують температуру вигорання (“лайт-офф температуру”) сажі з 630 °С до 270 °С (табл. 6.9).

Таблиця 6.9 – “Лайт-офф температура” бензину при введенні в пароповітряну суміш деяких продетонаторів, які містять атоми металу

| Домішка металоорганічних сполук з атомами деяких металів | “Лайт-офф температура”, °С |
|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| Відсутня | 627 |
| Залізо Fe | 588 |
| Марганець Mn | 560 |
| Мідь Cu | 426 |
| Комплекс мідь-марганець-калій Cu/Mn/K | 421 |
| Комплекс марганець-калій Mn/K | 412 |
| Комплекс натрій-калій-германій Na/K/Ge | 270 |

Каталітичні властивості можуть мати стінки посудини, в якій знаходиться горюча суміш, або розжарена поверхня твердого тіла, яке виступає в ролі джерела запалювання. Так, температура самоспалахування бензолу в посудині із кварцового скла дорівнює 853 К, у реакторі зі сталі – 922 К, у скляній колбі – 996 К, у посудині з цинку – 994 К, а у залізній трубці – 1026 К.

Умови, в яких знаходиться горюча суміш

На температуру самоспалахування впливають не тільки чинники, від яких залежить швидкість протікання реакції окиснення, але і зовнішні умови, які зумовлюють інтенсивність тепловіддачі, а саме форма і об'єм посудини, в якій знаходиться горюча суміш, початкова температура і тиск системи.

Об'єм і форма посудини

Збільшення об'єму реакційної посудини призводить до збільшення інтенсивності тепловиділення (див. співвідношення (6.1)) і, отже, зумовлює зниження температури самоспалахування. За зміни об'єму від декількох десятків мілілітрів до 3–4 л температура самоспалахування знижується на десятки градусів. За подальшого збільшення об'єму системи (більше за 12 л) за незмінної форми посудини зміна T_{cc} є незначною. У табл. 6.10 наведено експериментальні дані температури самоспалахування пари деяких горючих рідин у сферичній посудині різного об'єму [67].

Таблиця 6.10 – Вплив об'єму посудини на температуру самоспалахування деяких горючих речовин (T_{cc} , К)

| Горюча речовина | Об'єм посудини, л | | | | |
|------------------|-------------------|-------|-----|-----|-----|
| | 0,008 | 0,085 | 0,2 | 1 | 12 |
| Ацетон | 949 | 843 | 792 | 764 | 740 |
| Бензол | 941 | 792 | 852 | 832 | – |
| Толуол | 922 | 857 | 811 | 792 | 755 |
| Метилловий спирт | 771 | 746 | 714 | 701 | 659 |
| Діетилловий ефір | 485 | 470 | 453 | 443 | 433 |
| Сірковуглець | 424 | 400 | 393 | 383 | 363 |

Така залежність пояснюється тим, що зміна розмірів або форми посудини, в якій протікає процес самоспалахування, призводить до зміни умов теплообміну і швидкості тепловіддачі у навколишнє середовище. Швидкість тепловіддачі визначається питомою поверхнею посудини. Відношення площі поверхні до об'єму посудини $S/V \sim d^2/d^3 \sim 1/d$ за збільшення характерного розміру посудини зменшується (див. рис. 6.18).

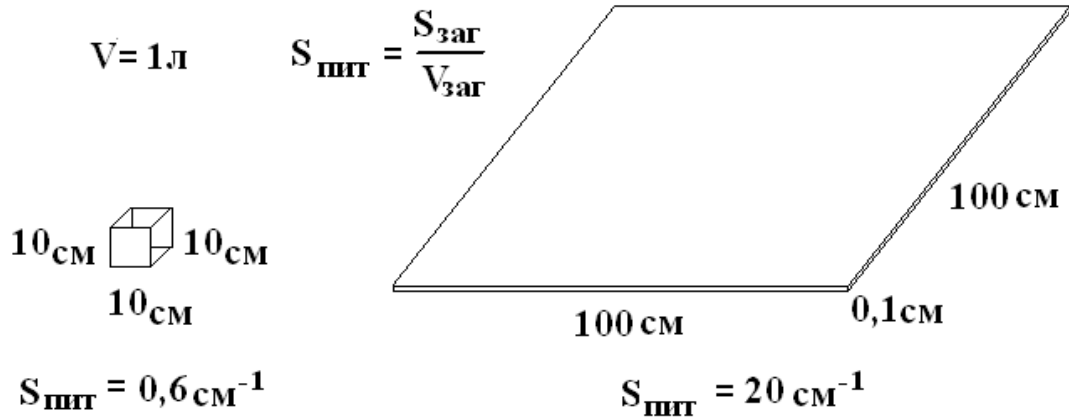


Рисунок 6.18 – Залежність площі питомої поверхні посудини об’ємом 1 л від форми і розмірів посудини

За різних розмірів посудини змінюється кут нахилу прямої залежності інтенсивності тепловіддачі від температури (6.2).

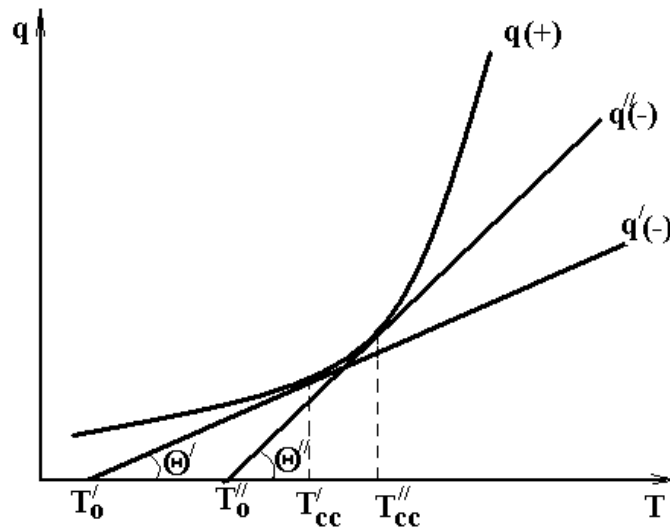


Рисунок 6.19 – Залежність температури самоспалахування від питомої поверхні тепловіддачі ($\text{tg } \theta \sim S/V \sim 1/d$)

Зміна співвідношення S/V з двох прямих на рис. 6.19 показує, що менший кут нахилу θ' має пряма, яка відноситься до посудини більшого діаметра; при цьому швидкість тепловіддачі $q'(-)$ є меншою, отже за нижчих температур навколишнього середовища T'_0 може виникнути самонагрівання системи і температура самоспалахування T'_{cc} також знижується. Проте, як вже було сказано вище, значне збільшення об’єму посудини не впливає на зміну температури самоспалахування. Це пояснюється тим фактом, що в великих по-

судинах самоспалахування горючої системи відбувається не у всьому об'ємі одночасно, а лише в невеликій частині суміші, де створюються найбільш оптимальні умови для протікання реакції. При цьому величина питомої поверхні не суттєво впливає на тепловіддачу.

За умови, коли об'єм посудини зменшується $d'' < d'$, площа питомої поверхні посудини S/V збільшується, отже кут нахилу θ'' прямої інтенсивності тепловіддачі $q''(-)$ також збільшується, досягнення температури самоспалахування при протіканні окиснення є можливим, якщо ці процеси почнуться за нового, більш високого значення температури навколишнього середовища T''_o . Температура самоспалахування T''_{sc} при цьому збільшується. Проте температура самоспалахування горючої суміші при зменшенні об'єму посудини також збільшується не нескінченно. За дуже малих об'ємів горючої системи питома поверхня тепловіддачі стає такою значною, що інтенсивність виділення тепла за рахунок протікання реакції окиснення навіть за дуже високих температур не може перебільшити інтенсивність тепловтрат, тому самоспалахування не відбувається.

Таким чином, за заданих значень концентрацій компонентів горючої суміші, тиску в системі, початкової температури (саме ці параметри визначають однозначно інтенсивність тепловиділення (див. співвідношення (6.1)) може бути знайдений критичний діаметр посудини, за підвищення якого відбувається тепловий вибух в системі, а його зменшення зумовлює неможливість виникнення горіння. Цей принцип лежить в основі використання в технологічних апаратах *вогнеперешкоджувачів* – газопроникних пристроїв, виконаних у вигляді щілин, сіток, касет, насадок із гранульованого або пористого матеріалу, рідинних запобіжних затворів.

Вогнеперешкоджувачі використовують для запобігання поширенню полум'я по горючих системах, що знаходяться в технологічному обладнанні, наприклад, на скидних і смолоскипових трубах, на дихальних пристроях резервуарів і ємностей із горючими рідинами, на газових комунікаціях тощо для локалізації вибухів і детонації.

Першим найпростішим вогнеперешкоджувачем була захисна металева сітка Деві, яку у 1815 році вперше було застосовано у шахтних лампах. Це вирішило проблему застосування шахтних ламп з відкритим полум'ям у середовищі вибухонебезпечного “рудничного газу” (метано-повітряна суміш). Гемфрі Деві відмовився патентува-

ти лампу, тим самим зробивши свій винахід загальнодоступним. За винахід лампи він був визнаний гідним звання баронету і у 1816 році нагороджений медаллю Гумфорда (нагорода, яку присуджує Лондонське королівське товариство за “видатне за важливістю відкриття в області теплових або оптичних властивостей речовини, зроблена вченим, що працює в Європі”), а на додаток до цього багаті шахтовласники Англії подарували йому срібний сервіз.

Принцип дії вогнеперешкоджувачів полягає в розбиванні горючої системи на маленькі об’єми і різкому збільшенні площі тепловіддачі. При цьому температура самоспалахування горючої системи різко збільшується і запалити таку суміш вже практично неможливо. Проте вогнеперешкоджувачі не застосовують для сумішей повітря з воднем, ацетиленом, парами сірковуглецю, спиртами, ефірами та іншими речовинами, які мають низьку температуру самоспалахування або велику теплоту згоряння. У таких випадках суміш при проходженні через захисну сітку не охолоджується нижче температури самоспалахування і продовжує горіти за сіткою.

Полум’ягасячий елемент стрічкового вогнеперешкоджувача – щільний рулон, отриманий намотуванням на центральний стрижень складених разом плоскої й гофрованої стрічок; у пластинчастому вогнеперешкоджувачі – пакет плоских пластин, що чергуються, і пластин із поздовжніми виступами (ширина щілин, утворених пластинами, – від 0,2–0,3 до 2–3 мм). Стрічкові та пластинчасті вогнеперешкоджувачі застосовують для локалізації полум’я тільки відносно газо- і пароповітряних сумішей, які горять повільно (нормальна швидкість полум’я яких не перевищує $0,45 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$). Полум’ягасячий елемент сітчастих вогнеперешкоджувачів – пакет із декількох металевих сіток, ущільнених за допомогою прокладок; застосовуються для локалізації полум’я пароповітряних сумішей, наприклад, у картерах дизелів. Вогнеперешкоджувачі з насадкою із гранульованого матеріалу являють собою корпус, в якому між підтримуючими решітками розташована насадка зі сталевих, порцелянових кульок, зерен гравію, кварцу або іншого термостійкого матеріалу (розмір часток насадки – від 0,5–1,0 мм до 5–6 мм); застосовують для локалізації полум’я газоповітряних сумішей, які горять повільно, і сумішей горючих газів і парів з киснем за атмосферного й підвищеного тиску, які горять з великою швидкістю. Рідинний запобіжний затвор –

корпус із трубками, через які підводять і відводять газ, частково заповнений рідиною, через яку барботує горючий газ або горюча газова суміш; застосовують для локалізації вибуху й детонації найбільш вибухонебезпечних газів із киснем. Його недоліком є мала пропускна здатність, обумовлена невисокою припустимою швидкістю газового потоку ($0,3 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$).

За умовами локалізації полум'я вогнеперешкоджувачі поділяють на *вибухостійкі*, *вогнестійкі*, *стійкі до розвантаження тиску й нагрітих продуктів згорання*, *детонаційно-стійкі*. *Вибухостійкі* вогнеперешкоджувачі призначені для локалізації вибуху обмеженого об'єму горючої суміші за умов, що забезпечують вільний вихід продуктів згорання в атмосферу. *Вогнестійкі* вогнеперешкоджувачі використовують для локалізації полум'я в умовах стабілізації горіння суміші на поверхні вогнеперешкоджуючого елемента: вони мають датчик із пристроєм, що автоматично відключає потік горючої суміші у випадку стабілізації полум'я на насадці або включають подачу інертного газу для розведення горючої суміші й гасіння полум'я. Як вогнестійкі використовують всі види вогнеперешкоджувачів, крім сітчастих. Вогнеперешкоджувачі, *стійкі до розвантаження тиску й нагрітих продуктів згорання*, представлені стрічковими й насадковими різновидами. *Детонаційно-стійкі* вогнеперешкоджувачі включають всі види, крім сітчастих; призначені для локалізації детонації горючих газових і парогазових сумішей.

Початкові температура і тиск у системі

Підвищення початкової температури системи зумовлює збільшення швидкості реакції окиснення, а отже, призводить до підвищення інтенсивності тепловиділення. Крім того, за більш високої початкової температури суміші знижується інтенсивність тепловідведення. Все це призводить до зниження температури самоспалахування.

Підвищення тиску в системі також сприяє збільшенню швидкості реакції окиснення (якщо при цьому не змінюється механізм реакції), а отже, різке збільшення швидкості перетворення може відбутися за більш низької температури, температура самоспалахування зменшується. У роботі [81] наведені експериментальні дані залежності температури самоспалахування від тиску для різних горючих рідин (табл. 6.11).

Таблиця 6.11 – Зміна температури самоспалахування залежно від тиску

| Рідина | Температура самоспалахування (К) за тиску ($P \cdot 10^{-5}$, Па) | | | | | |
|--------|---------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 1,013 | 5,065 | 10,13 | 15,185 | 20,25 | 25,23 |
| Бензол | 953 | 893 | 863 | 793 | 773 | 763 |
| Бензин | 753 | 623 | 583 | 563 | 553 | 523 |
| Гас | 733 | 603 | 523 | 493 | 483 | 473 |

Як було показано раніше (співвідношення (6.9)), у загальному вигляді взаємозв'язок між температурою самоспалахування і тиском суміші в реакційній посудині можна представити формулою:

$$\lg \frac{P}{T_{cc}^2} = \frac{A}{T_{cc}} + B, \quad (6.36)$$

де A і B – величини, що залежать від об'єму реакційної посудини, стану її стінок та інших чинників.

Однак потрібно враховувати також ланцюгову природу процесу самоспалахування. Експерименти показують, що залежність температури самоспалахування від тиску є дуже складною – за високого і низького тиску характер кривих розрізнений і залежить від виду горючої речовини (див. докладніше 6.2.2, рис. 6.12).

Таким чином, можна зробити висновок, що самоспалахування виникає тим легше, чим вище швидкість реакції окиснення, теплота згоряння речовини і чим менше інтенсивність тепловіддачі і передвибухове розігрівання. При збільшенні значень параметрів, що викликають зростання інтенсивності тепловиділення в системі, і зменшенні параметрів, які визначають інтенсивність відводу тепла, температура самоспалахування буде знижуватися, а пожежна небезпека процесу – підвищуватися.

Практичне значення температури самоспалахування

1. За температурою самоспалахування проводять порівняння пожежонебезпеки речовин (цей показник є обов'язковим для горючих речовин в усіх агрегатних станах). Чим нижче температура самоспалахування речовини, тим легше виникне горіння, і, отже, тим вище його пожежна небезпека.

2. За стандартною температурою самоспалахування пари легкозаймистих рідин класифікують за групами вибухонебезпечних сумішей з повітрям для вибору типу вибухозахищеного енергоустановки згідно [37] (табл. 6.12).

Відповідно до групи вибухонебезпечних сумішей установлюють максимально припустиму температуру нагрівання поверхні електричного обладнання у вибухонебезпечних приміщеннях і у зовнішніх установках, якщо можливий контакт цих поверхонь з вибухонебезпечним середовищем.

Таблиця 6.12 – Визначення групи вибухонебезпечних сумішей за їх температурою самоспалахування

| Група вибухонебезпечних сумішей | Стандартна температура самоспалахування, °С |
|---------------------------------|---------------------------------------------|
| T1 | більше за 450 |
| T2 | 300-450 |
| T3 | 200-300 |
| T4 | 135-200 |
| T5 | 100-135 |
| T6 | 85-100 |

3. Для визначення безпечної (припустимої) температури нагрівання робочих поверхонь технологічного устаткування необхідно, щоб було дотримано вимогу стандарту [72] щодо запобігання утворенню у горючому середовищі джерел запалювання. Відповідно до п. 2.3 стандарту, цього можна досягти підтриманням температури нагрівання поверхонь машин, механізмів, устаткування, пристроїв, речовин і матеріалів, які можуть вступити у контакт із горючим середовищем, нижче гранично припустимої, що становить 80 % від мінімальної температури самоспалахування горючої речовини.

Безпечну (максимально припустиму) температуру нагрівання робочих не теплоізолюваних поверхонь технологічного, електричного та іншого устаткування можна визначити за формулою:

$$t_{\text{без}} \leq 0,8 \cdot t_{\text{cc}}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (6.37)$$

Так, якщо відомо, що мінімальна температура самоспалахування пари сірковуглецю дорівнює 90 °С, то для забезпечення без-

пеки у виробничих приміщеннях в них забороняється використання навіть водяного опалювання, оскільки $t_{\text{без}} = 0,8 \cdot 90 = 72 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура нагрівання батарей водяного опалювання досягає $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температуру самоспалахування *твердих речовин* не можна використовувати для визначення припустимих температур безпечного нагрівання технологічного обладнання. У цьому випадку слід розглядати умови виникнення теплового самозаймання та використовувати інший параметр пожежної небезпеки речовин – температуру самонагрівання (докладніше див. главу 7).

4. Мінімальну температуру самоспалахування речовин враховують під час розслідування причин пожежі, якщо необхідно визначити можливість виникнення горіння внаслідок самоспалахування матеріалу при контакті з нагрітою поверхнею.

6.3.2 Визначення температури самоспалахування

Температура самоспалахування є одним із найважливіших параметрів, які характеризують пожежну небезпеку речовин, отже необхідно вміти визначати значення цього параметра. Існує два основних способи визначення температури самоспалахування – експериментальний і розрахунковий.

Експериментальне визначення температури самоспалахування

Оскільки пряме вимірювання температури самоспалахування пов'язане зі значними труднощами, для практичних цілей за температуру самоспалахування приймають мінімальну температуру стінки реакційної посудини, за якої спостерігається самоспалахування горючої суміші.

Експериментально температуру самоспалахування можна визначити різними методами. Основними з них є:

- 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.

Оскільки T_{cc} не є величиною постійною і може змінюватися за зміни умов проведення випробувань, то для того щоб можна було

порівнювати пожежну небезпеку декількох речовин, необхідно зіставляти їх температури самоспалахування, які визначені за однакових (стандартних) умов.

Сутність визначення температури самоспалахування *методом впускання* полягає у введенні певної маси речовини у нагрітий об'єм і оцінці результатів випробування. Змінюючи температуру випробування, знаходять її мінімальне значення, при якому відбувається самоспалахування речовини. Метод впускання реалізують за допомогою приладу, схему якого показано на рис. 6.20.

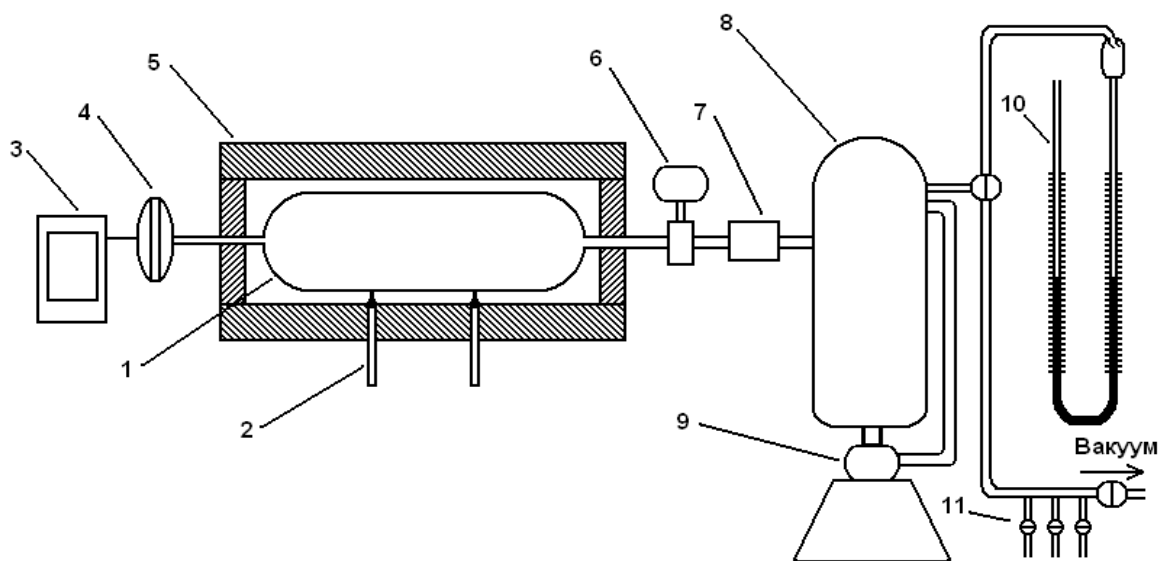


Рисунок 6.20 – Схема установки для визначення T_{cc} методом впускання:

1 – реакційна посудина з кварцового скла; 2 – термопари; 3 – реєстратор надлишкового тиску; 4 – тензометричний датчик тиску; 5 – піч із регульованим нагріванням; 6 – електромагнітний клапан; 7 – вогнеперешкоджувач; 8 – змішувач для приготування газової суміші; 9 – насос-мішалка; 10 – ртутний манометр; 11 – крани подавання компонентів газової суміші

Газову суміш горючої речовини з окисником впускають у реакційну ємність 1 із кварцового скла із залишковим тиском 400-670 Па. Реакційна ємність розміщена у печі 5 із регульованим нагріванням. Приготування газової суміші проводять у змішувачі 8, дозуючи компоненти суміші крізь крани 11. Подають приготовлену суміш у попередньо нагріту реакційну ємність за допомогою електромагнітного клапана 6. За T_{cc} вважають мінімальну температуру стінок, за якої після встановлення нормального тиску горючої суміші спостерігається самоспалахування. Для визначення часу інду-

кції ведуть реєстрацію величини надлишкового тиску в реакційній ємності за допомогою реєстратора тиску.

Самоспалахування при *адіабатичному стисненні* відрізняється від самоспалахування в нагрійтій посудині тим, що стінки посудини залишаються холодними і не приймають участі в ініціюванні активних центрів ланцюгової реакції, тому вони не впливають на значення мінімальної температури самоспалахування. Отже, температура адіабатичного самоспалахування завжди є більшою, ніж температура самоспалахування в нагрійтій посудині.

Для отримання порівнянних та відтворюваних результатів під час пожежно-технічних досліджень застосовують *метод “краплі”*. Схему стандартної випробувальної установки СТС показано на рис. 6.21, а методику визначення описано у стандарті [29].

Прилад являє собою термостат, який забезпечує рівномірне нагрівання реакційної посудини до заданої температури. Діапазон температур – у межах $50\text{--}600^\circ\text{C}$. Реакційна посудина – конічна колба об'ємом 200 см^3 . Вимірювання температури здійснюється за допомогою каліброваних термопар, які розташовані в обраних точках і знаходяться у тісному контакті із зовнішньою поверхнею колби. За температуру випробування приймають середнє значення між найменшою і найбільшою температурою, причому показання термопар між собою не повинні відрізнитись більше ніж на 1 %. У колбу, розташовану у печі, подають із піпетки речовину у кількості, яка в об'ємі колби утворює стехіометричну суміш. Мінімальну температуру стінок колби, за якої стається самоспалахування парів, вважають за температуру самоспалахування.

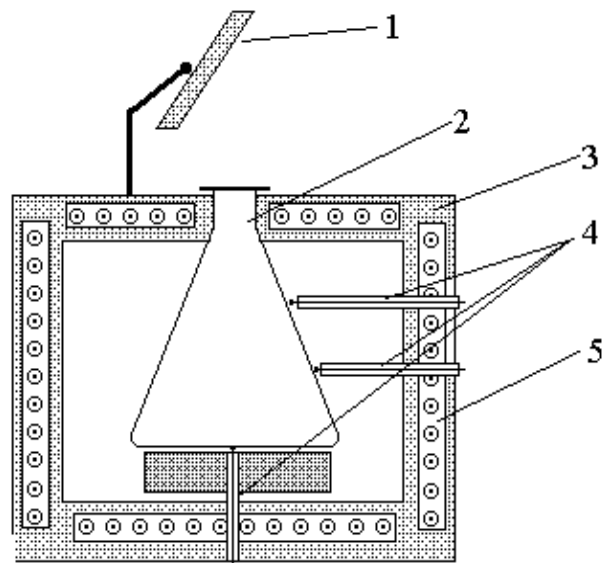


Рисунок 6.21 – Прилад СТС для визначення стандартної температури самоспалахування T_{sc} методом “краплі”:

1 – оглядове дзеркало; 2 – реакційна колба; 3 – корпус термостата; 4 – термопари; 5 – нагрівальні елементи

Прилад СТС призначений для визначення стандартної температури самоспалахування пари рідин, газів і речовин, що плавляться.

Стандартна температура самоспалахування – найменша температура, визначена стандартним методом, до якої повинна бути нагріта в посудині стандартної форми горюча суміш пари з повітрям, що найлегше займається, щоб виникло горіння без внесення стороннього джерела запалювання.

Стандартна температура самоспалахування не є мінімальною температурою, за якої відбувається самоспалахування горючої суміші. Урахування факторів, що впливають на процес самоспалахування, дозволяє визначити *мінімальну температуру самоспалахування*, яка може бути меншою за стандартну температуру самоспалахування на 100–150 °С. Мінімальну температуру самоспалахування визначають на приладі зі сферичною колбою об'ємом 5 л (прилад МакНДІ). У табл. 6.13 наведено стандартні та мінімальні температури самоспалахування деяких найбільш поширених горючих речовин.

Таблиця 6.13 – Визначення групи вибухонебезпечних сумішей за їх температурою самоспалахування

| Горюча речовина | Температура самоспалахування, °С | |
|---------------------|----------------------------------|------------|
| | стандартна | мінімальна |
| Ацетон | 620 | 465 |
| Бензол | 562 | 534 |
| Дихлоретан | 452 | 413 |
| Етиловий спирт | 404 | 365 |
| Етилацетат | 340 | 260 |
| Ізопропіловий спирт | 434 | 430 |
| Нонан | 206 | 186 |

Числові значення мінімальної температури самоспалахування використовують під час розробки пожежно-профілактичних заходів, пов'язаних із безпечним високотемпературним нагріванням речовин та матеріалів. Гранично припустима температура безпечного нагрівання поверхонь технологічного обладнання повинна бути на 20 % нижче мінімальної температури самоспалахування речовин, які можуть потрапити на нагріту поверхню.

Для визначення температури самоспалахування твердих речовин і матеріалів застосовують піч-термостат (рис. 6.22) [29]. Прилад являє собою вертикальну трубчасту піч з електронагрівачем потужністю 2 кВт, що дозволяє нагрівати робочу зону до 600 °С за 40 хв.

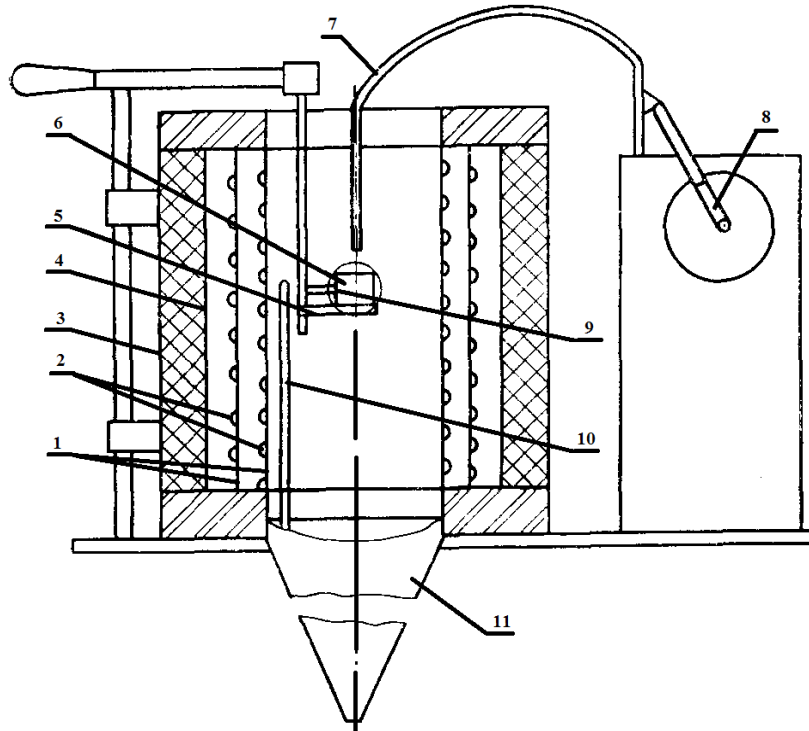


Рисунок 6.22 – Лабораторна установка для визначення температури самоспалахування твердих горючих матеріалів

1 - циліндри з кварцового скла; 2 - спіральні електронагрівачі; 3 - теплоізоляційний матеріал; 4 - сталевий екран; 5 - тримач зразка; 6 - контейнер; 7 - газовий пальник (при визначенні температури запалювання твердих речовин); 8 - електропривод пальника; 9, 10 - термопари; 11 – ламінатор

Робочу камеру нагрівають до температури, що перевищує на 200 °С температуру початку розкладання досліджуваної речовини, або до 500 °С. Після встановлення стаціонарного температурного режиму, заповнюють контейнер зразком твердої речовини. Якщо при заданій температурі випробування спостерігається самоспалахування, то наступне випробування проводять при меншій температурі. Якщо протягом 20 хв. або до моменту повного припинення димоутворення самоспалахування не спостерігається, фіксують відмову. Визначають мінімальну температуру робочої камери, за якої зразок самоспалахує й горить більше 5 с, а при температурі на 10 °С менше – спостерігається відмова. За температуру самоспалахування

досліджуваної речовини (матеріалу) приймають середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10 °С. Отримане значення температури самоспалахування округляють із точністю до 5 °С.

Розрахункове визначення температури самоспалахування

Стандартну температуру самоспалахування газів і парів органічних сполук можна розрахувати за формулами, запропонованими в роботі [34]:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - \ell_{сер}}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{якщо } \ell_{сер} \leq 5, \quad (6.38)$$

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{\ell_{сер} - 5}, \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{якщо } \ell_{сер} \geq 5, \quad (6.39)$$

де $\ell_{сер}$ – умовна середня довжина ланцюга молекули.

Похибка розрахунку за формулами (6.38) і (6.39) для органічних сполук, що складаються з атомів С, Н, О та N, становить 25 °С.

Умовна середня довжина $\ell_{сер}$ молекули хімічної сполуки дорівнює середньому арифметичному всіх можливих довжин ℓ_i ланцюгів молекули:

$$\ell_{сер} = \frac{\sum \ell_i}{n_{ланц}}, \quad (6.40)$$

де ℓ_i – довжина i -го ланцюга молекули;

$n_{ланц}$ – число ланцюгів молекули.

У даному випадку під *ланцюгом молекули* розуміють безперервний ланцюг атомів, що з'єднує дві кінцеві групи.

Число ланцюгів $n_{ланц}$ молекули дорівнює числу сполучень із числа кінцевих груп у молекулі m по 2, тобто

$$n_{ланц} = 0,5 \cdot m(m - 1), \quad (6.41)$$

де m – число кінцевих груп у молекулі.

Кінцевими групами вважають $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, функціональні групи і цикли.

Якщо функціональна група або цикл розташовані в середині ланцюга, їх слід вважати одночасно і кінцевою і проміжною групою.

Довжину ℓ_i ланцюга молекули розраховують як суму числа атомів карбону в даному i -му ланцюгу m_{C_i} та еквівалентних довжин функціональних груп і циклів, що входять у даний ланцюг, ℓ_e :

$$\ell_i = m_{C_i} + \sum \ell_e.$$

Розрахункове число атомів карбону в аліфатичному вуглеводні дорівнює фактичному числу атомів карбону в даному ланцюгу. Подвійний зв'язок $C=C$ довжину ланцюга не змінює. Потрійний зв'язок $C\equiv C$ збільшує довжину ланцюга, в якому він міститься, на $6/(m_C)$ атомів карбону.

Довжина ланцюга молекули ℓ_i зростає на 2, якщо до складу входять дві групи або ланцюги, що приєднані до ароматичного циклу в *орто*-положенні.

Еквівалентна довжина функціональних груп $-O-C_6H_5$ та $-COO-$ дорівнює одиниці, груп $-NH-$ і $N\equiv$ дорівнює 2,5, а для $-O-$ у сполуках, де атом кисню не з'єднаний з первинним або вторинним атомом карбону, становить 3,5. Якщо до молекули приєднано декілька функціональних груп, довжина кожної зменшується у відповідну кількість разів.

Еквівалентну довжину ароматичного циклу визначають за формулою:

$$\ell_{e_{Ar}} = n_{я} - 0,5 + \sum \ell_{ef},$$

де $n_{я}$ – число ядер у циклі;

$\sum \ell_{ef}$ – алгебраїчна сума еквівалентних довжин функціональних груп, що входять до складу циклу.

Еквівалентна довжина неароматичного моноядерного циклу дорівнює числу атомів карбону в циклі, зменшеному на 0,5.

Еквівалентна довжина неароматичного конденсованого циклу вважається рівною алгебраїчній сумі атомів карбону в ядрі циклу, еквівалентних довжин моноядерних неароматичних циклів, ароматичних циклів і функціональних груп, що входять до складу цього ядра.

З більшою точністю, ніж за формулами (6.38) і (6.39), стандартну температуру самоспалахування окремих класів органічних сполук можна визначити за спеціальними таблицями: для насичених аліфатичних одноатомних спиртів – за табл. 6.14, для парафінових вуглеводнів – за табл. 6.15, для ароматичних вуглеводнів – за табл. 6.16.

Середню довжину молекули розраховують за формулою (6.40). При цьому розрахункове число атомів карбону в ланцюгу аліфатичного спирту дорівнює фактичному числу атомів карбону плюс одиниця. Розрахункове число атомів карбону в ланцюгу, в якому є ароматичне кільце, дорівнює фактичному числу атомів карбону мінус одиниця без урахування атомів карбону в ароматичному кільці.

Таблиця 6.14 – Залежність температури самоспалахування одноатомних спиртів від середньої довжини карбонового ланцюга

| $l_{\text{сер}}$ | $t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{сер}}$ | $t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{сер}}$ | $t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{сер}}$ | $t_{\text{св}}, ^\circ\text{C}$ |
|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 1,7 | 458 | 4,0 | 370 | 6,3 | 295,5 | 8,6 | 269 |
| 1,8 | 452 | 4,1 | 367 | 6,4 | 294 | 8,7 | 268 |
| 1,9 | 446 | 4,2 | 364 | 6,5 | 292,5 | 8,8 | 267 |
| 2,0 | 440 | 4,3 | 361 | 6,6 | 291 | 8,9 | 266 |
| 2,1 | 436 | 4,4 | 358 | 6,7 | 289,5 | 9,0 | 265 |
| 2,2 | 432 | 4,5 | 355 | 6,8 | 288 | 9,2 | 264 |
| 2,3 | 428 | 4,6 | 352 | 6,9 | 286,5 | 9,4 | 263 |
| 2,4 | 424 | 4,7 | 349 | 7,0 | 285 | 9,6 | 262 |
| 2,5 | 420 | 4,8 | 346 | 7,1 | 284 | 9,8 | 261 |
| 2,6 | 416 | 4,9 | 343 | 7,2 | 283 | 10,0 | 260 |
| 2,7 | 412 | 5,0 | 340 | 7,3 | 282 | 10,5 | 257,5 |
| 2,8 | 408 | 5,1 | 336 | 7,4 | 281 | 11,0 | 255 |
| 2,9 | 404 | 5,2 | 332 | 7,5 | 280 | 11,5 | 252,5 |
| 3,0 | 400 | 5,3 | 328 | 7,6 | 279 | 12,0 | 250 |
| 3,1 | 397 | 5,4 | 324 | 7,7 | 278 | 12,5 | 248,3 |
| 3,2 | 394 | 5,5 | 320 | 7,8 | 277 | 13,0 | 246,7 |
| 3,3 | 391 | 5,6 | 316 | 7,9 | 276 | 13,5 | 245 |
| 3,4 | 388 | 5,7 | 312 | 8,0 | 275 | 14,0 | 243,3 |
| 3,5 | 385 | 5,8 | 308 | 8,1 | 274 | 14,5 | 241,7 |
| 3,6 | 382 | 5,9 | 304 | 8,2 | 273 | 15,0 | 257,5 |
| 3,7 | 379 | 6,0 | 300 | 8,3 | 272 | 16,0 | 245 |
| 3,8 | 376 | 6,1 | 298,5 | 8,4 | 271 | 17,0 | 247,5 |
| 3,9 | 373 | 6,2 | 297 | 8,5 | 270 | 18,0 | 250 |

Таблиця 6.15 – Залежність температури самоспалахування алканів від ефективної довжини карбонового ланцюга

| $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ |
|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 3,0 | 470 | 5,0 | 286 | 7,0 | 223 | 9,0 | 206 |
| 3,1 | 465 | 5,1 | 274 | 7,1 | 222 | 9,2 | 206 |
| 3,2 | 460 | 5,2 | 262 | 7,2 | 221 | 9,4 | 205 |
| 3,3 | 454 | 5,3 | 255 | 7,3 | 220 | 9,6 | 205 |
| 3,4 | 447 | 5,4 | 249 | 7,4 | 219 | 9,8 | 205 |
| 3,5 | 440 | 5,5 | 244 | 7,5 | 218 | 10,0 | 204 |
| 3,6 | 433 | 5,6 | 240 | 7,6 | 217 | 10,2 | 204 |
| 3,7 | 426 | 5,7 | 238 | 7,7 | 217 | 10,4 | 204 |
| 3,8 | 419 | 5,8 | 236 | 7,8 | 216 | 10,6 | 203 |
| 3,9 | 412 | 5,9 | 235 | 7,9 | 216 | 10,8 | 203 |
| 4,0 | 405 | 6,0 | 233 | 8,0 | 215 | 11,0 | 203 |
| 4,1 | 398 | 6,1 | 232 | 8,1 | 214 | 12,0 | 202 |
| 4,2 | 390 | 6,2 | 231 | 8,2 | 213 | 13,0 | 201 |
| 4,3 | 380 | 6,3 | 230 | 8,3 | 212 | 14,0 | 200 |
| 4,4 | 370 | 6,4 | 229 | 8,4 | 211 | 15,0 | 203 |
| 4,5 | 360 | 6,5 | 228 | 8,5 | 210 | 16,0 | 207 |
| 4,6 | 345 | 6,6 | 227 | 8,6 | 209 | 17,0 | 213 |
| 4,7 | 330 | 6,7 | 226 | 8,7 | 208 | 18,0 | 219 |
| 4,8 | 315 | 6,8 | 225 | 8,8 | 207 | 19,0 | 225 |
| 4,9 | 300 | 6,9 | 224 | 8,9 | 207 | 20,0 | 232 |

Таблиця 6.16 – Залежність температури самоспалахування ароматичних сполук від ефективної довжини карбонового ланцюга

| $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ | $l_{\text{цеп}}$ | $t_{\text{сц}}, ^\circ\text{C}$ |
|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| -2,0 | 570 | -0,5 | 558 | 1,0 | 439 | 2,5 | 427 |
| -1,9 | 569 | -0,4 | 557 | 1,1 | 438 | 2,6 | 426 |
| -1,8 | 568 | -0,3 | 556 | 1,2 | 437 | 2,7 | 426 |
| -1,7 | 567 | -0,2 | 554 | 1,3 | 436 | 2,8 | 425 |
| -1,6 | 567 | -0,1 | 551 | 1,4 | 435 | 2,9 | 425 |
| -1,5 | 566 | 0,0 | 546 | 1,5 | 434 | 3,0 | 424 |
| -1,4 | 565 | 0,1 | 537 | 1,6 | 433 | 3,1 | 424 |
| -1,3 | 564 | 0,2 | 521 | 1,7 | 432 | 3,2 | 424 |
| -1,2 | 564 | 0,3 | 501 | 1,8 | 431 | 3,3 | 424 |
| -1,1 | 563 | 0,4 | 480 | 1,9 | 430 | 3,4 | 423 |
| -1,0 | 562 | 0,5 | 460 | 2,0 | 430 | 3,5 | 423 |
| -0,9 | 562 | 0,6 | 450 | 2,1 | 429 | 3,6 | 423 |
| -0,8 | 561 | 0,7 | 445 | 2,2 | 428 | 3,7 | 423 |
| -0,7 | 560 | 0,8 | 442 | 2,3 | 428 | 3,8 | 423 |
| -0,6 | 559 | 0,9 | 440 | 2,4 | 427 | 4,0 | 422 |

З більшою точністю t_{cc} окремих класів органічних сполук можна розрахувати за методом порівняльного розрахунку за емпіричною формулою:

$$t_{cc} = at_{cc}^{алк} + b, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6.42)$$

де a , b – коефіцієнти гомологічного ряду даної речовини (табл. 6.17);

$t_{cc}^{алк}$ – температура самоспалахування алкану, що відповідає умовній середній довжині ланцюга $\ell_{сер}$ алкільного радикала молекули, $^\circ\text{C}$.

Таблиця 6.17 – Коефіцієнти для визначення температури самоспалахування окремих класів органічних сполук

| Сполуки | a | b | Похибка розрахунку, $^\circ\text{C}$ |
|-----------------------------------|--------|-------|--------------------------------------|
| спирти | 0,6796 | 121,2 | 28 |
| сполуки із групою – NH_2 | 0,4722 | 170,4 | 20 |
| ароматичні сполуки | 0,6412 | 252,9 | 15 |
| карбонові кислоти | 0,7556 | 86,0 | 17 |
| складні ефіри: | | | |
| - мурашиної кислоти (форміати) | 0,7719 | 81,5 | 19 |
| - оцтової кислоти (ацетати) | 0,7909 | 52,0 | 15 |
| - пропанової кислоти (пропіонати) | 0,7158 | 91,3 | 10 |

Якщо середню довжину ланцюга молекули можна розрахувати різними способами, то беруть середнє значення з усіх розрахованих методів.

У разі необхідності визначення температури самоспалахування суміші горючих рідин, можна скористатися формулою (6.38) або (6.39). При цьому середню довжину ланцюга умовної молекули газової суміші визначають з урахуванням мольних часток компонентів суміші.

Визначальною причиною наявності похибок при розрахунку температури самоспалахування речовин є неточність методик визначення середньої довжини молекули $\ell_{сер}$. Це зумовлено тим, що існуючі методики опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності хімічних зв'язків у молекулі. Як відомо,

розрізняють мезомерний та індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії [79]. Мезомерний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по π -зв'язку, він слабо затухає по системі сполучених зв'язків. Найбільш характерними групами, яким властивий такий ефект, є групи з неподільними електронними парами. Індуктивний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по σ -зв'язку за наявності певних замісників. Характерною особливістю цього ефекту у порівнянні з мезомерним ефектом є його швидке згасання по ланцюгу зв'язків. Мезомерний та індуктивний ефекти можуть додаватися або компенсувати вплив один одного. Дія ефектів по карбоновому ланцюгу вуглеводнів поширюється не більше ніж до п'ятого атому карбону від функціональної групи по безперервному ланцюгу зв'язків. Сукупна дія означених ефектів визначає відмінність окремих класів речовин у реакційній здатності і у значенні температури самоспалахування t_{cc} . Наприклад, у молекулах кетонів $R-C(=O)-R$ та складних ефірів $R_{CH}-O-C(=O)-R_K$

присутні мезомерний ефект в обидві боки від групи $C=O$ до п'ятого атома карбону й індукційний ефект. Відповідно молекула набуває підвищеної здатності до опору температурному впливу до десяти атомів карбону в ланцюгу. Цей вплив є сильнішим за індукційний ефект метилових груп ізомерних сполук, тому t_{cc} більшості кетонів слабо залежить від ступеня ізомеризації молекули. У зв'язку з цим, середня довжина кетонів становить половину від числа атомів карбону у молекулі:

$$l_{сер} = m_c/2,$$

де m_c – число атомів карбону у молекулі; для ізомерних сполук ряду кетонів m_c беруть на 1 менше за число атомів карбону у молекулі.

У молекулах із середньою довжиною більшою за 10 спостерігається незначне зростання t_{cc} [35], що пов'язано із завершенням дії електронних ефектів і виникненням в середині молекули області зі стабільною електронною щільністю.

Нетиповою залежністю відзначається поле значень температур самоспалахування складних ефірів, які мають багато власних гомо-

логічних рядів [35], [62]. Так, складні ефіри етанової кислоти (ацетати) за малих довжин спиртового залишку мають t_{cc} трохи меншу, ніж складні ефіри метанової кислоти (форміати), які коротше ацетатів на один карбоновий ланцюг. Складні ефіри пропанової кислоти (пропіонати) за довжин спиртового залишку від 4 до 6 теж виявляють нетиповий максимум. Для перших п'яти гомологічних рядів складних ефірів (від форміатів до валеріатів) можна відзначити, що основний вплив на температуру самоспалахування t_{cc} чинить збільшення довжини спиртового залишку. Кислотний залишок значно впливає на t_{cc} , якщо його довжина більша за п'ять атомів карбону (у складних ефірів гексанової кислоти та інших ефірах). Такий характер зміни t_{cc} визначається впливом на середню довжину молекули еквівалентних довжин груп $C=O$ та $-O-$.

У роботі [62] залежність t_{cc} кисневмісних органічних сполук від середньої довжини карбонового ланцюга молекули апроксимована формулами (6.43) і (6.44):

$$\ell_e < 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + K_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{сер}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6.43)$$

$$\ell_e \geq 5: \quad t_{cc} = K_1 \cdot 200 + \frac{K_2 \cdot 100}{(2\ell_{сер} - K_3)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{\ell_{сер}}}} + K_4(2\ell_{сер} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (6.44)$$

де K_1 – коефіцієнт базової t_{cc} , за яку взято найменшу температуру самоспалахування в гомологічному ряду алканів – 200 °С;

K_2 – коефіцієнт збільшення або зменшення температури самоспалахування в іншому гомологічному ряду (відносно ряду алканів);

K_3 – подвійна критична середня довжина молекули, за якої спостерігається початок області мінімуму для t_{cc} ;

K_4 – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул з середньою довжиною більше за 10 внаслідок появи всередині молекули області, не охопленої ефектами перерозподілу електронної щільності.

Особливості розрахунку $\ell_{сер}$ різних гомологічних класів кисневмісних сполук за даною методикою наведені у таблицях 6.18 та 6.19 [62], [80].

Таблиця 6.18 – Коефіцієнти рівнянь (6.43) та (6.44) для різних класів органічних сполук, спосіб визначення $l_{\text{сер}}$ молекул

| Гомологічний ряд | | $l_{\text{сер}}$ | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 |
|---------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| кетони | | $m_c/2^1$ | 1 | 1,0 | 9,4 | 0,25 |
| складні ефіри ² | | $m_c/2^1$ | 1 | 1,0 | 9,0 | 0,25 |
| альдегіди | | $1 + 3m_c$ | 1,1 | -1,0 | 9,0 | 0,25 |
| спирти ³ | $l_e < 5$ | $(m_{\text{сп}} + m_{\text{Cсер}})/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/m_c$ | 0,675 | 1,1 | 9,0 | 0,2 |
| | $l_e \geq 5$ | $m_{\text{Cсер}}$ | 1,175 | | | |
| прості ефіри нормальної будови ⁴ | $l_e \leq 3$ | $2 + m_c$ | 0,925 | 0,9 | | |
| | $l_e < 5$ | | 0,925 | 0,8 | | |
| | $l_e \geq 5$ | | 0,925 | -0,24 | 19 | 1 |

¹ – для молекул як нормальної, так і ізомерної будови;

² – m_e , еквівалентна кількість атомів карбону у ланцюгу молекули складного ефіру, яку визначають відповідно до таблиці 6.19;

³ – $m_{\text{сп}}$, максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – карбоновий ланцюг від групи –ОН у боковому положенні);

$m_{\text{Cсер}}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту (для багатоатомних спиртів – довжина ланцюга між групами –ОН);

$n_{\text{гр}}$ – число метилових груп в положенні 1 або 2 від групи –ОН (для молекул нормальної будови у розрахунку приймаємо $(3n_{\text{гр}} - 2) = 0$).

Таблиця 6.19 – Еквівалентна кількість атомів для молекул складного ефіру

| Гомологічний клас складного ефіру | Еквівалентна кількість атомів карбону | |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------|
| | $m_{\text{сн}} \leq 3$ | $m_{\text{сн}} > 3$ |
| форміати | $m_e = 3 + m_c$ | $m_e = 6 + m_c$ |
| ацетати | $m_e = 1 + m_c$ | $m_e = 4 + m_c$ |
| пропіонати | $m_e = 1 + m_c$ | $m_e = 3 + m_c$ |
| бутирати | $m_e = 1 + m_c$ | $m_e = 2 + m_c$ |
| валеріати | $m_e = 1 + m_c$ | $m_e = 1 + m_c$ |
| гексаноати та інші | $m_e = m_{\text{сн}} + 0,25(m_{\text{сн}} - 1)$ | |
| ізомерна будова: $m_c < 9$ $m_c \geq 9$ | $m_{e \text{ із}} = m_e - 0,25$ | |
| | $m_{e \text{ із}} = m_e + 1,5/n_{\text{із груп}}$ | |

m_c – число атомів карбону у молекулі складного ефіру або у його найдовшому ланцюгу для ізомерних молекул;

$m_{\text{сн}}$ – число атомів карбону у спиртовому радикалі складного ефіру;

$m_{\text{сн}}$ – число атомів карбону у кислотному радикалі складного ефіру;

$m_{e \text{ із}}$ – еквівалентна кількість атомів карбону у ланцюгу ізомерної молекули; розрахунок для складних ефірів з ізомерною будовою кислотного залишку проводити по відповідному гомологічному класу (наприклад, m_e ізобутирату розраховувати по бутиратам);

$n_{\text{із груп}}$ – кількість бокових ланцюгів у молекулі ізомерної будови.

У альдегідів накладання електронних ефектів знижує стійкість молекули і значно збільшує їх середню довжину за умови, що $\ell_{\text{сер}} = 3m_c + 1$.

У молекулах спиртів присутні мезомерний та індуктивний ефект та є можливість розташування алкільних та $-\text{ОН}$ груп у бокових положеннях, що дуже ускладнює врахування означених електронних ефектів. У порівнянні з алканами група $-\text{ОН}$ змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів. Але цей ефект слабкіший ніж в групи $\text{C}=\text{O}$ кетонів та альдегідів. Якщо молекула спирту має в сусідніх ізомерних положеннях алкільну та гідроксильну групи то електронні ефекти компенсуються і молекула поводить себе як така, що має лише головний ланцюг. Взаємно компенсуються електронні ефекти гідроксильних груп і в діолів нормальної будови. Тому прийнята наступна формула для розрахунку середньої довжини молекули спирту: $\ell_{\text{сер}} = (m_{\text{сп}} + m_{\text{Ссер}})/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/n_{\text{C}}$, для $m_{\text{сп}} \leq 5$.

Якщо максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга молекули дорівнює або є більшою за 5, то $\ell_{\text{сер}}$ молекули одноатомного спирту ізомерної будови приймають за довжиною цього ланцюга; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим та найменшим гідроксильно-карбоновим (між групами $-\text{ОН}$) ланцюгами. Якщо багатоатомний спирт має більш ніж один ізомерний карбоновий ланцюг, додатково враховують найдовший карбоновий ланцюг такої молекули.

Якщо молекула має $-\text{ОН}$ та метилову групи у сусідніх положеннях, а також більше ніж 3 атоми карбону в ланцюгу від групи $-\text{ОН}$, то $\ell_{\text{сер}}$ молекули спирту приймають за найдовшим карбоновим ланцюгом.

Для простих ефірів нормальної будови, як і для алканів, спостерігається мінімум стійкості молекули за умови $\ell_{\text{сер}} = 10$, якщо довжину молекули прийняти за принципом: $\ell_{\text{сер}} = 2 + m_c$, де 2 – еквівалентна довжина групи $-\text{O}-$. Температуру самоспалахування простих ефірів ізомерної будови можна визначити за методикою для спиртів ізомерної будови в залежності від максимальної довжини гідроксильно-карбонового ланцюга.

Формули (6.43) та (6.44), на відміну від інших формул, враховують збільшення t_{cc} молекул, які мають еквівалентну довжину бі-

льшу за 10. Це явище виникає внаслідок того, що в середині молекули з'являється ділянка, не охоплена дією ефектів перерозподілу електронної щільності.

Коефіцієнт кореляції значень температур самоспалахування, які розраховані за формулами (6.43) та (6.44), з експериментальними даними, наведеними у довідниках, становить 0,97–0,99, що вище, ніж за стандартною методикою, та працюють як для молекул нормальної, так і ізомерної будови.

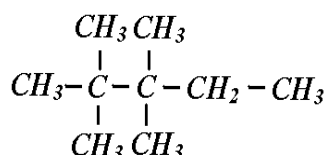
Розрахунок середньої довжини молекули за принципами, зведеними у таблицях 6.18 та 6.19, враховує ефекти перерозподілу електронної щільності в молекулі і дозволяє також підвищити точність розрахунку t_{cc} для кетонів, складних ефірів та спиртів за формулами (6.38) та (6.39).

Приклади розв'язання задач

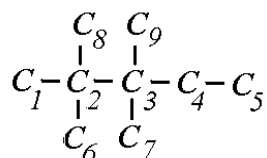
Задача 1. Розрахувати стандартну температуру самоспалахування 2,2,3,3-тетраметилпентану.

Розв'язання.

1. Складаємо структурну формулу 2,2,3,3-тетраметилпентану:



2. Визначаємо число кінцевих груп молекулі. Для зручності підрахунку нумеруємо атоми карбону в ланцюгах, не записуючи при цьому атоми гідрогену:



Кінцевими групами в даному випадку будуть групи C_1 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , тобто $t = 6$.

3. Визначаємо число ланцюгів $n_{\text{ланц}}$ у молекулі речовини за формулою (6.41):

$$n_{\text{ланц}} = 0,5 \cdot 6 \cdot (6-1) = 15.$$

4. Визначаємо довжину кожного ланцюга ℓ_i .

| ланцюг | довжина ℓ_i | ланцюг | довжина ℓ_i |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| $C_1 - C_2 - C_8$ | 3 | $C_6 - C_2 - C_3 - C_4 - C_5$ | 5 |
| $C_1 - C_2 - C_6$ | 3 | $C_8 - C_2 - C_3 - C_7$ | 4 |
| $C_1 - C_2 - C_3 - C_7$ | 4 | $C_8 - C_2 - C_3 - C_9$ | 4 |
| $C_1 - C_2 - C_3 - C_9$ | 4 | $C_8 - C_2 - C_3 - C_4 - C_5$ | 5 |
| $C_1 - C_2 - C_3 - C_4 - C_5$ | 5 | $C_9 - C_3 - C_7$ | 3 |
| $C_6 - C_2 - C_8$ | 3 | $C_9 - C_3 - C_4 - C_5$ | 4 |
| $C_6 - C_2 - C_3 - C_7$ | 4 | $C_7 - C_3 - C_4 - C_5$ | 4 |
| $C_6 - C_2 - C_3 - C_9$ | 4 | | |

5. Розраховуємо середню довжину молекули 2,2,3,3-тетраметилпентану за формулою (6.40):

$$\ell_{\text{сер}} = \frac{3 \cdot 4 + 4 \cdot 8 + 5 \cdot 3}{15} = 3,9.$$

6. Розраховуємо температуру самоспалахування за формулою (6.38):

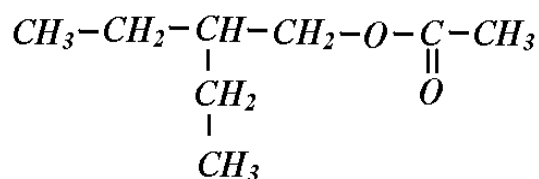
$$t_{cc} = 300 + 116 \sqrt{5 - \ell_{\text{сер}}} = 300 + 116 \sqrt{5 - 3,9} = 419,9 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Висновок: розрахункова стандартна температура самоспалахування 2,2,3,3-тетраметилпентану дорівнює 420 °C; відхилення розрахунку від експериментального значення становить 10 °C або 2,3 %.

Задача 2. Розрахувати безпечну температуру нагрівання технологічного обладнання, в якому обертається пароповітряна суміш 2-етилбутилацетату.

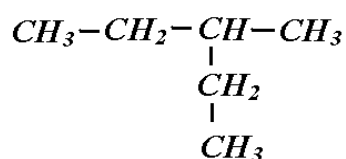
Розв'язання.

1. 2-етилбутилацетат відноситься до гомологічного ряду складних ефірів оцтової кислоти – ацетатів. Записуємо його структурну формулу:

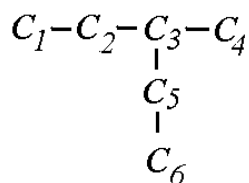


Вуглеводневим радикалом є 2-етилбутан, а функціональною групою – радикал оцтової кислоти (ацетати – складні ефіри оцтової кислоти).

2. Розраховуємо стандартну температуру самоспалахування 2-етилбутану за структурною формулою:



2.1. Визначаємо кількість кінцевих груп в молекулі 2-етилбутану:



Кінцевими є групи C_1 , C_4 , C_6 , отже, число кінцевих груп $m = 3$.

2.2. Визначаємо число ланцюгів $n_{\text{ланц}}$ в складі вуглеводневого радикала за формулою (6.41):

$$n_{\text{ланц}} = 0,5 \cdot 3 \cdot (3-1) = 3.$$

2.3. Визначаємо довжину кожного ланцюга ℓ_i .

| ланцюг | довжина ℓ_i |
|----------------------------------------------------------|------------------|
| $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$ | $\ell_1 = 4$ |
| $\text{C}_6-\text{C}_5-\text{C}_3-\text{C}_4$ | $\ell_2 = 4$ |
| $\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_5-\text{C}_6$ | $\ell_3 = 5$ |

2.4. Розраховуємо середню довжину вуглеводневого радикала за формулою (6.40):

$$\ell_{сер} = \frac{4 \cdot 2 + 5}{3} = 4,3$$

2.5. Розраховуємо температури самоспалахування 2-етилбутану за формулою (6.38):

$$t_{cc}^{алк} = 300 + 116\sqrt{5 - \ell_{сер}} = 300 + 116\sqrt{5 - 4,3} = 394,9^\circ\text{C}.$$

3. Випишуємо константи a і b для складних ефірів оцтової кислоти: $a = 0,7909$; $b = 52,0$.

4. Розраховуємо температури самоспалахування 2-етилбутилацетату за формулою (6.42):

$$t_{cc} = 0,7909 \cdot 394,9 + 52,0 = 364,3^\circ\text{C}.$$

5. Розраховуємо безпечну температуру нагрівання технологічного обладнання, в якому обертається пароповітряна суміш 2-етилбутилацетату:

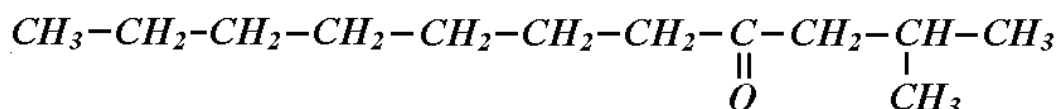
$$t_{без} = 0,8 \cdot 364,3 = 291,5^\circ\text{C}.$$

Висновок: безпечна температура нагрівання технологічного обладнання, в якому обертається пароповітряна суміш 2-етилбутилацетату, не повинна перевищувати 291°C .

Задача 3. Розрахувати стандартну температуру самоспалахування гептилізобутилкетону $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$.

Розв'язання.

1. Складаємо структурну формулу гептилізобутилкетону:



2. Для зручності нумеруємо атоми карбону в ланцюгах, не пишучи при цьому атоми гідрогену та кисню карбонільної групи:

7. Як залежить температура самоспалахування від складу горючої суміші?
8. Який характер має залежність температури самоспалахування від виду горючої речовини?
9. Як температура самоспалахування змінюється в гомологічному ряду органічних речовин?
10. Який характер має залежність температури самоспалахування від наявності кисню в окисному середовищі?
11. Який характер має залежність температури самоспалахування від наявності негорючих домішок у складі суміші?
12. Який механізм дії має добавка антидетонаційних присадок та продетонаторів?
13. Який характер має залежність температури самоспалахування від умов, в яких знаходиться горюча суміш?
14. У чому полягає принцип роботи вогнеперешкоджувачів?
15. Які застосовують методи експериментального визначення температури самоспалахування?
16. У чому є різниця між стандартною та мінімальною температурами самоспалахування?
17. Які існують способи зниження пожежної небезпеки технологічного процесу?
18. Чому дорівнює допустима температура нагрівання поверхні технологічного обладнання?
19. У чому особливість температури самоспалахування твердих горючих матеріалів?
20. Яке практичне значення має температура самоспалахування?

ГЛАВА 7. САМОЗАЙМАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

Літературні джерела: 1, 21, 25, 29, 32-35, 37-56, 64, 69, 70, 75, 91-94, 106-108.

Самозаймання – процес виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості хімічної реакції окиснення в горючій системі під впливом внутрішніх екзотермічних процесів.

Самозаймання є одним із найбільш широко поширених видів виникнення горіння і є причиною пожеж на виробництві набагато частіше, ніж самоспалахування (особливо в агропромисловому комплексі). Самозаймання дрібнодисперсних матеріалів найчастіше спостерігається у практиці зберігання, транспортування й переробки речовин і матеріалів. Прикладами самозаймання можуть служити пожежі на елеваторах, вугільних складах, комбикормових заводах, у саунах, під час транспортування деяких хімічних речовин тощо. Часто ми стаємо свідками тління й горіння вугілля у відвалах, торфу, неодноразово відзначені випадки самозаймання толі в рулонах, целюлофану й целулоїду, паперу, а також матеріалів, що містять нітроцелюлозну основу, при зберіганні в великих стосах і пакетах.

До самозаймання можуть призвести великі скупчення горючого матеріалу, а також наявність додаткових ініціюючих факторів. Особливістю самозаймання є те, що воно для своєї появи й розвитку не потребує зовнішнього імпульсу, яке ініціює горіння, а виникає за рахунок реакції гетерогенного окиснення у великих об'ємах подрібненого горючого матеріалу за відносно низьких температур навколишнього середовища. Для більшості горючих речовин температура самонагрівання не перевищує 150 °С [35]. Так, температура самонагрівання деревини ялинової дорівнює – 120 °С, дубової – 100 °С, соснової – 80 °С, паперу – 100 °С, полівінілхлоридного лінолеуму, будівельної повсті – 80 °С, торфу й бурого вугілля – 50–60 °С, бавовни – 60 °С, дерматину – 40 °С. Через низьку теплопровідність маси дисперсного матеріалу відбувається акумуляція тепла в його об'ємі, зростає температура і швидкість хімічної реакції, що, в остаточному підсумку, призводить до займання горючого матеріалу.

§ 7.1 Сутність процесу самозаймання. Види самозаймання

Всі горючі речовини при контакті з повітрям за деяких температур починають окислюватися. Цей процес супроводжується виділенням тепла. У разі перевищення інтенсивності тепловиділення за рахунок протікання екзотермічних процесів усередині горючої системи над інтенсивністю тепловіддачі у навколишнє середовище виникає самонагрівання, яке за певних умов може призвести до появи горіння. Найменшу температуру речовини, за якої виникає її самонагрівання, що за сприятливих умов призводить до виникнення горіння, називають *температурою самонагрівання*.

Процеси, що відбуваються під час самозаймання зразків горючого матеріалу, зображені на рис. 7.1.

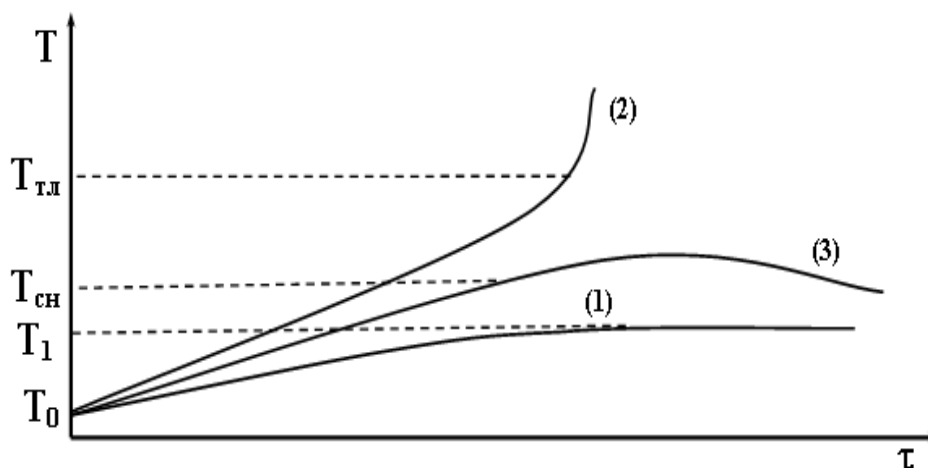


Рисунок 7.1 – Зміна температури горючої системи з часом залежно від співвідношення інтенсивностей тепловиділення і тепловіддачі

За температур, менших ніж $T_{сн}$, наприклад, T_1 , матеріал нагрівається без змін – тепловиділення відсутнє або є незначним (крива 1). За досягнення $T_{сн}$ у матеріалі відбуваються екзотермічні реакції. Останні, залежно від умов накопичення теплоти (маса матеріалу, щільність упакування, тривалість процесу тощо), можуть після періоду невеликого самонагрівання по вичерпанні реакційноздатних компонентів матеріалу завершитися охолодженням зразка до початкової температури термостата (крива 3) або продовжувати самонагріватися аж до температури виникнення горіння – температури тління $T_{тл}$ (крива 2). Область між $T_{сн}$ і $T_{тл}$ є потенційно пожежонебезпечною, а нижче $T_{сн}$ – безпечною.

Температура самонагрівання деяких горючих речовин може бути нижчою, ніж кімнатна температура. Такі речовини створюють велику пожежну небезпеку і, зазвичай, мають енергію активації менше, ніж $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [38]; при цьому хімічні реакції окиснення протікають за кімнатної температури дуже швидко й закінчуються виникненням горіння. У процесі зберігання, транспортування або переробки таких матеріалів необхідно постійно контролювати температуру, щоб не виникло горіння. Деякі речовини необхідно зберігати та використовувати в умовах, за яких взагалі неможливий їх контакт із повітрям (під водою, в герметично закритих посудинах). Тому всі горючі речовини поділяють на дві групи: речовини, які мають температуру самонагрівання вище $50 \text{ }^\circ\text{C}$, і речовини, які мають температуру самонагрівання нижче $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Речовини *першої групи* здатні до горіння тільки внаслідок їх нагрівання. Речовини *другої групи* здатні до горіння без додаткового підведення теплоти, тому що температура навколишнього середовища дорівнює або може перевищувати температуру їх самонагрівання. Такі речовини називають *пірофорними*, а процес виникнення горіння за рахунок самонагрівання системи внаслідок накопичення тепла всередині самої системи під впливом внутрішніх екзотермічних процесів у відсутності джерела запалювання називають *самозайманням*.

Серед горючих матеріалів, які мають низьку температуру самонагрівання, можуть бути рідини та тверді речовини. Наприклад, така рідина як триметилалюміній має температуру самонагрівання мінус $68 \text{ }^\circ\text{C}$. Але найбільша кількість речовин, які схильні до самозаймання, перебувають у твердому стані; це можуть бути деякі метали, вугілля, торф, матеріали рослинного походження. Наприклад, алюмінієва пудра починає самонагріватися вже за температури навколишнього середовища $10 \text{ }^\circ\text{C}$; саме тому ще під час виготовлення її відразу покривають шаром парафіну, щоб уникнути контакту металу з кисником і запобігти процесу окиснення. Взагалі схильність до самозаймання мають тверді матеріали з розвиненою поверхнею, а також деякі рідкі речовини, що мають у своєму складі ненасичені сполуки, нанесені на розвинену (у т.ч. негорючу) поверхню.

Самозаймання є одним із видів виникнення процесів горіння і принципово не відрізняється від самоспалахування. Так само для виникнення горіння повинні виконуватися такі умови:

- наявність горючого середовища;
- внаслідок протікання в системі екзотермічних процесів виникає процес самонагрівання, який призводить до розігрівання горючої системи до критичної температури;
- після досягнення критичної температури в системі швидкість реакції окиснення різко збільшується, і при цьому інтенсивність тепловиділення перевищує інтенсивність тепловіддачі;
- досягнення критичного значення температури відбувається за певний час – період індукції.

Але існують *відмінності від самоспалахування*, які дозволили виділити самозаймання в окремий вид виникнення горіння.

1. При самоспалахуванні горюча система нагрівається вся повністю за рахунок зовнішнього нагрівання стінок посудини, в якій вона знаходиться, і умови протікання процесу самонагрівання залежать від того, до якої температури розігрівають посудину. При самозайманні ж нагрівання системи ззовні відсутнє, і тому для виникнення горіння є необхідним виконання певних умов: 1) *поява первинного теплового імпульсу всередині системи*, який викликає проходження подальшої хімічної реакції окиснення горючої речовини, і 2) підтримка певного температурного режиму, що забезпечує процес *накопичення тепла всередині системи*. За відсутності умов акумуляції тепла самозаймання матеріалів практично є неможливим.

2. Оскільки для виникнення самозаймання необхідною умовою є акумуляція теплоти, то горіння виникає не в усій системі, як це має місце при самоспалахуванні, а тільки в частині горючої системи, яка має найменшу тепловіддачу – у так званому “осередку самозаймання”.

3. У випадку самоспалахування передвибухове розігрівання розвивається у межах усього декількох градусів і тому не враховується при оцінці пожежовибухонебезпеки речовин. При самозайманні область самонагрівання може досягати декількох сотень градусів (наприклад, для торфу від 70 до 225 °С). Внаслідок цього явище самонагрівання завжди враховується при визначенні схильності твердих речовин до самозаймання, а температура самонагрівання є параметром, що характеризує пожежну небезпеку процесу самозаймання.

4. До самозаймання схильні лише речовини, які мають низьку температуру самонагрівання. Для речовин, які мають високу температуру самонагрівання, без додаткового тепла, що підводиться ззовні, виникнення горіння є неможливим. Чим нижчою є температура самонагрівання речовини, тим більшою – небезпека виникнення процесу самозаймання.

5. При самоспалахуванні різке збільшення швидкості реакції окиснення горючої речовини відбувається за температури самоспалахування. При самозайманні такою критичною температурою є температура тління.

Температура тління – критична температура твердого матеріалу, за якої різко збільшується швидкість процесу окиснення, що призводить до виникнення осередку гетерогенного горіння.

Температуру тління враховують при визначенні безпечних умов нагрівання твердих матеріалів.

6. При самоспалахуванні горюча речовина завжди знаходиться в газоподібному агрегатному стані, а горіння, що виникає, має гомогенний кінетичний характер. Самозаймання ж може виникнути і без переходу конденсованої горючої речовини у паро- або газоподібний стан. У такому випадку горіння, що виникає у глибині матеріалу, буде дифузійним гетерогенним (у вигляді тління), яке потім може перейти в полум'яне горіння на поверхні.

7. Самозайманню передуює порівняно тривалий процес самонагрівання матеріалу, оскільки лише внутрішні екзотермічні процеси призводять до підвищення температури системи. Тому період індукції при самозайманні є значно більшим, ніж при самоспалахуванні, і може досягати декількох тижнів і навіть місяців.

8. Самонагрівання при самоспалахуванні є результатом окисних процесів, первинним імпульсом яких служить тільки нагрівання системи ззовні. При самозайманні самонагрівання може бути викликане й іншими екзотермічними фізичними, хімічними і мікробіологічними процесами, такими як: тепловиділення у процесі життєдіяльності мікроорганізмів, теплота хімічної реакції речовини з різними окисниками, тепло, що виділяється внаслідок фізичних процесів, тепловий потік від теплоносіїв.

Перелічені процеси є первинним тепловим імпульсом, причиною виникнення самонагрівання речовин, вони мають суттєве зна-

чення лише на початковій стадії процесу самозаймання і втрачають своє значення в період, коли почалися реакції окиснення матеріалу, які призведуть до появи горіння за наявності умов акумуляція теплоти в системі.

Залежно від причин, що викликають процес первинного самонагрівання речовини, розрізняють чотири види самозаймання: хімічне, фізичне, мікробіологічне та теплове.

Дамо стислу характеристику вказаних видів самозаймання.

Хімічним називають самозаймання, викликане самонагріванням системи, що виникає внаслідок взаємодії речовин, які реагують із виділенням тепла.

Фізичним називають самозаймання, викликане самонагріванням матеріалу внаслідок тепловиділення фізичних процесів, найбільш характерними з яких є процеси тертя та адсорбції.

Мікробіологічне самозаймання – виникнення горіння внаслідок саморозігрівання продуктів рослинного походження під впливом тепловиділення під час життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів.

Теплове самозаймання – виникнення горіння внаслідок самонагрівання, що зумовлено тривалим впливом нагрівання речовини вище за температуру самонагрівання. Різке підвищення швидкості екзотермічних реакцій в об'ємі речовини пов'язане, в основному, зі зростанням температури в зоні реакцій під впливом теплового потоку від теплоносіїв.

Не треба вважати, що описані види самозаймання можуть відбуватися ізольовано один від одного, тобто у “чистому вигляді”. У більшості випадків вид самозаймання виділяють із урахуванням тільки першопричини протікання екзотермічного процесу, а на якомусь його етапі цей процес закінчується і мовби “передає естафету” іншому екзотермічному процесу.

Процес самозаймання можна розділити на два основні етапи: самонагрівання та, власне, виникнення горіння. Перший етап характеризується порівняно плавною зміною параметрів системи (температури, складу газового середовища тощо) і протікає протягом значного проміжку часу. Початку ж другого етапу властивий високий динамізм фізичних та хімічних процесів і стрімка зміна параметрів системи.

§ 7.2 Умови, які необхідні для виникнення самозаймання

Основною відмінною рисою самозаймання є обов'язкова умова акумуляції теплоти. Які ж умови сприяють накопиченню теплоти в системі? Оскільки підведення теплоти до системи ззовні відсутнє, умови виділення й віддачі теплоти при самозайманні мають визначальне значення.

Кількісний опис явища самозаймання базується на тепловому балансі між тепловиділенням і різними видами втрати теплоти. Тепловиділення відбувається внаслідок окиснення матеріалу киснем повітря, що поступає у скупчення матеріалу. Оскільки спочатку здійснюється окиснення поверхні конденсованого горючого матеріалу, то швидкість такої гетерогенної реакції буде залежати від швидкості адсорбції й концентрації кисню на поверхні матеріалу. Тоді кількість тепла, що виділяється при окисненні одиниці об'єму матеріалу dV , який самонагрівається, за час dt можна виразити наступним чином:

$$q(+)=Qk_{ад}\varphi_{O_2}S_{ок}e^{-\frac{E_{акт}}{RT}}dV, \quad (7.1)$$

де Q – питома теплота реакції окиснення;
 $k_{ад}$ – константа швидкості адсорбції;
 φ_{O_2} – концентрація кисню в окисному середовищі;
 $S_{ок}$ – питома поверхня матеріалу, по якій відбувається реакція окиснення;
 T – температура системи у момент часу τ ;
 R – універсальна газова стала;
 $E_{акт}$ – енергія активації процесу окиснення горючої речовини.

Поряд із хімічною реакцією окиснення в матеріалі проходять і фізичні процеси, які також впливають на процес самозаймання. Тепло, що виділилося, піде на нагрівання самого горючого матеріалу, повітря, яке поступає з навколишнього середовища до осередку самонагрівання, втрати тепла теплопровідністю від осередку самонагрівання в сусідні шари матеріалу; частина тепла буде відводитися у навколишнє середовище за рахунок конвективного теплообміну, на випаровування вологи тощо.

Отже, за одиницю часу повітрям із одиниці об'єму матеріалу буде винесено тепло:

$$q_1 = c_{\text{пов}} \rho_{\text{пов}} w_{\text{пов}} \frac{\partial T}{\partial x} dV, \quad (7.2)$$

де $c_{\text{пов}}$ – теплоємність повітря;

$\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря;

$\frac{\partial T}{\partial x}$ – градієнт температури повітря уздовж потоку;

$w_{\text{пов}}$ – швидкість повітряного потоку.

За рахунок теплопровідності від осередку тепловиділення віддається тепло в сусідні шари матеріалу:

$$q_2 = \lambda \nabla^2 T dV, \quad (7.3)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності скупчення матеріалу;

$\nabla^2 T$ – зміна в часі температурного поля.

У результаті цього тепловміст в об'ємі dV зміниться на величину:

$$q_3 = c_{\text{гр}} \rho_{\text{гр}} \frac{\partial T}{\partial \tau} dV, \quad (7.4)$$

де $c_{\text{гр}}$ – теплоємність горючого матеріалу;

$\rho_{\text{гр}}$ – густина скупчення горючого матеріалу;

$\frac{\partial T}{\partial \tau}$ – швидкість нагрівання матеріалу.

Тепло, що відводиться у навколишнє середовище за рахунок конвективного теплообміну:

$$q_4 = \alpha S_{\text{ТВ}} (T - T_0), \quad (7.5)$$

де $S_{\text{ТВ}}$ – питома поверхня тепловіддачі скупчення горючого матеріалу, м^{-1} ;

α – коефіцієнт конвективної тепловіддачі;

T_0 – температура навколишнього середовища.

Сумарні втрати тепла можна виразити формулою:

$$q(-) = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_{\text{вип}},$$

де $q_{\text{вип}}$ – втрати тепла на випаровування вологи, яка міститься в матеріалі.

Отже, з урахуванням (7.1)–(7.5) тепловий баланс можна виразити наступним чином:

$$Qk_{\text{ад}}\varphi_{\text{O}_2}S_{\text{ок}}e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}dV = c_{\text{пов}}\rho_{\text{пов}}w_{\text{пов}}\frac{\partial T}{\partial x}dV + \\ + c_{\text{гр}}\rho_{\text{гр}}\frac{\partial T}{\partial t}dV + \lambda\nabla^2TdV + \alpha S(T - T_0) + q_{\text{вип}}. \quad (7.6)$$

Рівняння теплового балансу враховує всі основні процеси, що відбуваються у скупченні матеріалу, що окислюється, і може бути використане при визначенні небезпеки його самозаймання і розробці заходів щодо попередження самозаймання в умовах промислового зберігання.

Хімічні умови самонагрівання речовини визначаються концентраціями початкових і кінцевих речовин, енергією активації молекул і вільних радикалів, що утворюються, тепловим ефектом реакції, залежністю швидкості реакції від температури.

Фізичну основу процесу самонагрівання речовини складають теплофізичні властивості реагуючих речовин, параметри скупчення, стан навколишнього середовища і фізичні процеси, які протікають при цьому в системі.

Фізичний стан реагуючих речовин визначається, насамперед, такими чинниками, як дисперсність і пористість часток, питома поверхня часток, величина повітряного простору в шарі матеріалу (щільність укладання), вологість, густина, величина і геометрична форма скупчення матеріалу тощо.

Стан навколишнього середовища визначається його складом, температурою і гідродинамічними умовами тепло- і масообміну на границі об'єму з навколишнім середовищем.

Аналізуючи рівняння теплового балансу процесу самозаймання, можна сказати, що на швидкість протікання процесу самона-

грівання, а отже, і на схильність матеріалу до самозаймання, найбільший вплив будуть створювати такі фактори як:

- тепловий ефект екзотермічних процесів, що протікають в скупченні матеріалу;
- швидкість реакції окиснення матеріалу;
- концентрація кисню в окислювальному середовищі;
- величина поверхні окиснення, тобто ступінь подрібнення або пористість матеріалу, нерівномірність його укладання в об'ємі;
- швидкість надходження окисника в товщу матеріалу;
- фізичні і теплофізичні характеристики матеріалу: густина, теплоємність, теплопровідність;
- коефіцієнт конвективної тепловіддачі;
- початкова температура середовища;
- питома поверхня тепловіддачі, тобто відношення площі тепловіддачі до об'єму системи.

Чим вище *теплотворна здатність* горючої речовини, тим більше теплоти може виділитися під час протікання реакції окиснення і тим легше почнеться процес самонагрівання, що призводить до самозаймання. Тобто температура самонагрівання $t_{сн}$ і період індукції $\tau_{інд}$ зменшуються.

Велике значення у процесі самозаймання має *приплив повітря*. Виділення теплоти внаслідок хімічної реакції окиснення всередині горючого матеріалу є пропорційним концентрації окисника, тому схильність системи до самозаймання визначається доступом кисню повітря до поверхні пального. Однак, приплив потоку повітря у скупчення матеріалу, що окислюється, впливає не тільки на генерування теплоти, але і на винесення теплоти вихідним повітрям. Тому за збільшення швидкості потоку повітря збільшується також інтенсивність тепловіддачі за рахунок тепловтрат на нагрівання повітря і конвективної тепловіддачі. Чим вище значення коефіцієнта конвективної тепловіддачі, тим менш сприятливими є умови для накопичення тепла всередині системи, необхідного для виникнення самозаймання. Температура самонагрівання $t_{сн}$ і період індукції $\tau_{інд}$ збільшуються. За деякої критичної швидкості потоку повітря замість самонагрівання в системі починає домінувати процес тепловіддачі і охолодження матеріалу, що окислюється.

Зазвичай процес самозаймання протікає за *температур навколишнього середовища*, не менших за 10 °С (за більш низьких температур збільшується інтенсивність тепловіддачі так, що тепловиділення може бути недостатнім для виникнення горіння). Однак, чим менше розсіюється тепло (у разі великого скупчення горючого матеріалу), тим за більш низьких температур навколишнього середовища починається самонагрівання речовини.

Практичний досвід свідчить, що самозаймається лише велике скупчення матеріалу, коли *питома поверхня тепловіддачі* (відношення зовнішньої поверхні штабеля матеріалу до його об'єму) є невеликою, а площа поверхні реагування значно більша, ніж зовнішня поверхня матеріалу. Зменшуючи висоту штабеля, можна досягти такого максимального відношення S/V , за якого внаслідок значного тепловідведення самонагрівання і самозаймання будуть неможливими. Ця безпечна висота штабеля зазвичай вказується в нормах зберігання матеріалу (протипожежні норми проектування складів).

Розглянемо особливості протікання процесу самозаймання речовин рослинного походження, викопного вугілля, мастил і олії, хімічних речовин та їх сумішей.

§ 7.3 Хімічне самозаймання

Хімічним називають самозаймання, яке виникає внаслідок взаємодії речовин, що реагують з виділенням теплоти.

Для органічних речовин вказаний вид самозаймання відбувається при контакті із сильними окисниками, наприклад, кислотами (нітратною, сульфатною). Спирти самозаймаються при контакті з перманганатом калію. Аміачна селітра самозаймається при контакті із суперфосфатом. Масла й жири, у свою чергу, здатні до самозаймання в середовищі кисню. Деякі неорганічні речовини здатні самозайматися при контакті з водою.

Залежно від характеру окисника, який вступає в реакцію з горючим матеріалом, цей вид самозаймання можна поділити на три групи:

- самозаймання при контакті з киснем повітря;
- самозаймання при контакті з водою;
- самозаймання при контакті з хімічними окисниками.

Крім того, самозаймання при контакті з хімічними окисниками поділяють на три підкласи залежно від агрегатного стану окисника.

7.3.1 Хімічне samozаймання при контакті речовин з киснем повітря

До *пірофорних речовин*, які здатні samozайматися при *контакті з киснем повітря* і мають температуру самонагрівання нижчу за 50 °С, можна віднести:

1) індивідуальні хімічні речовини, які мають високу хімічну активність і здатні бурхливо реагувати на повітрі:

- лужні метали (найбільш активними є лужні метали, які мають велику молекулярну масу – рубідій та цезій);
- метали в дисперсному (порошкоподібному) стані (кальцій, цинкова, магнієва, алюмінієва пудра);
- білий фосфор;

2) металоорганічні сполуки – органічні речовини, що містять атоми металів, наприклад, етилат натрію C_2H_5ONa , діетилалюмінійхлорид $(C_2H_5)_2AlCl$, триетилалюміній $(C_2H_5)_3Al$, діетилцинк $Zn(C_2H_5)_2$;

3) елементоорганічні сполуки – речовини, в структурі яких є атоми силіцію, фосфору, арсену (безбарвний газ сілан SiH_4 , рідкий фосфористий водень P_2H_4 , арсенід водню H_3As);

4) сульфід металів (безводний сульфід калію, пірофорне сірчисте залізо);

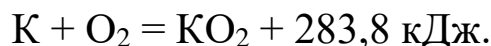
5) жири й олії, а також матеріали на їх основі, такі як оліфа, лаки, фарби, лінолеум, бавовна, просочена олією, відходи целулоїду (нітрат целюлози, пластифікований камфорною олією), копра (висушена масляниста макуха з горіхів кокосової пальми, що містить у середньому 65–70 % жиру).

Всі ці речовини здатні окислюватися на повітрі з виділенням значної кількості теплоти, за рахунок якої реакція самоприскорюється до виникнення горіння самих речовин або інших горючих речовин, які знаходяться в контакті. Деякі із перелічених речовин samozаймаються дуже швидко після зіткнення з повітрям, інші – через тривалий проміжок часу.

Розглянемо причини samozаймання цих речовин.

Лужні, лужноземельні метали та алюміній на повітрі окислюються. Рубідій та цезій – найбільш реакційноздатні, тому вони samozаймаються навіть у компактному вигляді, а інші – у вигляді порошоків. Дисперсність часток, за якої виникає схильність до samozаймання, є різною для різних металів. Наприклад, для цирконію,

найбільш схильного до самозаймання, ця здатність виникає для часток розміром до 3 мкм. Частки розміром 12 мкм не загоряються навіть при нагріванні їх до почервоніння. Залізо, нікель, мідь самозаймаються за розміру часток 0,01–0,03 мкм. Натрій, калій і цирконій за такого самого розміру часток спалахують на повітрі миттєво.



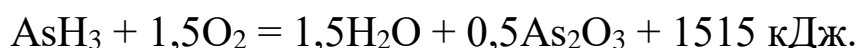
Волога сприяє самозайманню, отже у вологому повітрі горіння виникає легше і скоріше, ніж у сухому.

Дуже небезпечним є *фосфор* (білий та жовтий). На повітрі він інтенсивно окислюється, внаслідок чого швидко самонагрівається та самозаймається. Температура його самонагрівання нижче 20 °С.



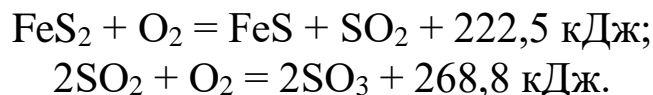
Зберігають фосфор під шаром води. Розчиняється фосфор лише у сірководневі. Такі розчини використовували як запалювальні: після змочування ними горючих речовин відбувалось випаровування сірководневі, а фосфор, що залишався на поверхні горючої речовини тонким шаром, швидко окислювався та самозаймався. При цьому займалася і горюча речовина.

Металоорганічні та елементоорганічні сполуки також легко вступають у взаємодію з киснем повітря навіть за кімнатних температур; при цьому виділяється така кількість тепла, що його достатньо для виникнення горіння не тільки самих речовин, але і матеріалів, які можуть знаходитися в контакті:



Сірководневі солі заліза (сульфіди FeS , FeS_2 , Fe_2S_3) здатні викликати самозаймання при контакті з повітрям. Це явище може бути причиною виникнення як пожеж природних матеріалів під час їх зберігання, так і вибухів у технологічних процесах деяких виробництв (особливо нафтопереробної промисловості).

У природі сульфід заліза міститься в кам'яному вугіллі, залізній руді у вигляді FeS_2 і має назву “сірчаний колчедан” або “пірит”. Окиснення піриту супроводжується виділенням теплоти:



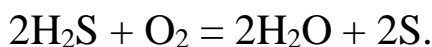
Волога повітря сприяє процесу окисненню піриту; реакція в цьому випадку протікає зі значно більшим тепловим ефектом:



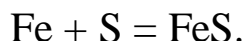
Сульфат заліза, що утворюється, збільшуючись в об'ємі, спричиняє розтріскування шматків піриту та їх подрібнення; при цьому збільшується площа контакту осада з окисником, що призводить до зростання швидкості реакції, а отже й інтенсивності тепловиділення, та сприяє процесу самозаймання того горючого матеріалу, в якому міститься пірит.

Інші сульфідів (FeS , Fe_2S_3) утворюються в технологічній апаратурі, в якій обробляють або зберігають продукти, що містять сірководень або інші сульфурвмісні речовини (нафта, сірковмісні нафтопродукти). Такі пірофорні відкладення представляють більшу небезпеку, ніж сірчаний колчедан, тому що їх окиснення і самонагрівання відбувається в суміші повітря з горючими парами та газами.

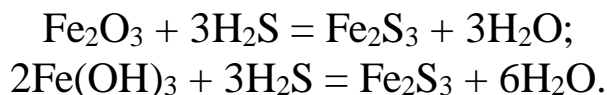
Механізм утворення сульфідів заліза в резервуарах і технологічних апаратах залежить від температурних умов. Якщо температура в апараті є вищою за температуру дисоціації сірководню H_2S (вищою за 583 К), сульфідів заліза утворюються при взаємодії заліза з елементарною сіркою, яка утворюється внаслідок розкладання сірководню або інших сірчистих сполук:



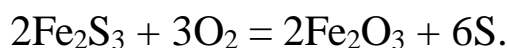
Сірка, що виділилася, осідаючи на стінках технологічної апаратури, взаємодіє із залізом:



Пірофорні сульфідів заліза утворюються і за температур нижче 300 °С при тривалому контакті окиснених залізних поверхонь при зберіганні нафти, в якій міститься сірководень. При цьому сірководень впливає не на залізо, а на продукти його корозії:



Пірофорний осад сульфідів заліза може накопичуватися на поверхнях технологічного обладнання і при їх оголенні (наприклад, при зливанні нафтопродукту з резервуара) починає контактувати з киснем повітрям. При цьому протікають швидкі реакції окиснення сульфідів заліза, які супроводжуються значним тепловиділенням:



Самонагрівання пірофорних сульфідів заліза у своїй суті є безпечним, але тепловиділення реакції їх окиснення викликає нагрівання пари горючих рідин в об'ємі резервуара вище за температуру їх самоспалахування, виникає займання пароповітряної суміші у вигляді вибуху.

Для попередження виникнення самозаймання внаслідок самонагрівання сульфідів заліза в технологічному обладнанні й резервуарних парках на об'єктах хімічної, нафтохімічної та нафтопереробної промисловості використовують різні методи:

1) очищення від сірководню продукту, що зберігається, для запобігання утворенню сульфідів заліза;

2) обробляння антикорозійним покриттям внутрішньої поверхні апаратури для уникнення контакту сульфурвмісних речовин із залізом;

3) продування апаратури парою або продуктами горіння для витіснення із обладнання пари горючих рідин та кисню;

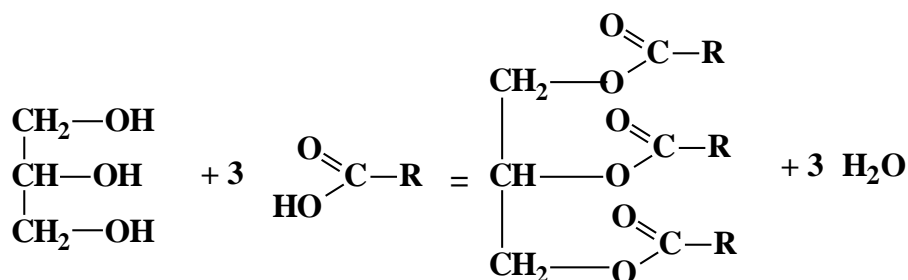
4) заповнення апаратури водою і повільне спускання води для запобігання утворенню горючого середовища всередині обладнання та сповільнення окиснення сульфідів заліза. При цьому не відбувається самонагрівання системи, через те що інтенсивність тепловиділення не перевищує інтенсивності тепловтрат.

Деякі жири та олії рослинного походження, а також просочені ними горючі матеріали можуть при взаємодії з киснем повітря самонагріватися, що досить часто є причиною виникнення пожеж.

За своєю природою жири й масла можна поділити на мінеральні, рослинні і тваринні.

До *мінеральних* відносять масла, отримані у процесі переробки нафти (машинне, трансформаторне, солярове тощо). Такі масла являють собою суміш в основному насичених вуглеводнів, які окислюються на повітрі тільки за високих температур, і тому до самонагрівання за відносно низьких температур не схильні. Однак, у практиці бувають випадки пожеж, причиною яких є самозаймання ганчірок, просочених мінеральними маслами. Це пояснюється тим, що у складі відпрацьованих мінеральних масел, які зазнавали нагрівання до високих температур, з'являється значна кількість ненасичених вуглеводнів, схильних до окиснення і самозаймання.

Жири та олії рослинного і тваринного походження відрізняються за своїм складом від мінеральних. Вони являють собою суміш гліцеридів високомолекулярних органічних кислот. Гліцериди – це складні ефіри трьохатомного спирту гліцерину і карбонових кислот. Гліцериди утворюються за реакцією естерифікації:



Молекули дигліцеридів мають загальну формулу $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}(\text{COOR})_2$, тригліцеридів – $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOR})_3$, де R – вуглеводневий радикал карбонової кислоти, який має нерозгалужений ланцюг атомів карбону. Радикал карбонової кислоти може бути насиченим або ненасиченим.

Насичені карбонові кислоти із загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{COOH}$ (наприклад, пальмітинова кислота $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, арахісова $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$, церотинова $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$) мають низьку хімічну активність і за низьких температур не полімеризуються й не окислюються. Гліцериди насичених кислот (R має загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) являють собою тверді речовини і є головною складовою частиною тваринних жирів (яловичого, баранячого тощо). Такі жири полімеризуються й окислю-

ються за температур вище 150 °С і не схильні до самонагрівання й самозаймання при контакті з киснем повітря.

Ненасичені карбонові кислоти олеїнового ряду містять один подвійний зв'язок і мають загальну формулу $C_nH_{(2n-1)}COOH$. Поліолефінові кислоти містять два і більше подвійних зв'язків. Приклади таких кислот наведені в табл. 7.1. Збільшення кількості ненасичених зв'язків у гліцериді збільшує схильність олії до реакцій окиснення і полімеризації.

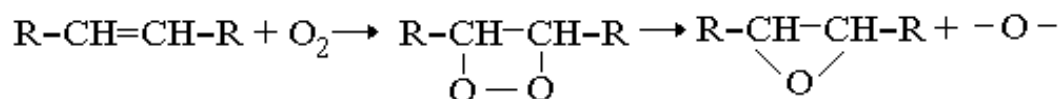
Таблиця 7.1 – Хімічні формули деяких карбонових кислот, що входять до складу олій рослинного походження

| Систематичне найменування | Тривіальне найменування | Формула |
|-----------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Ненасичені кислоти олеїнового ряду | | |
| Деценова | деценова | $C_9H_{17}COOH$ |
| Додеценова | лауроолеїнова | $C_{11}H_{21}COOH$ |
| Тетрадеценова | міристоолеїнова | $C_{13}H_{25}COOH$ |
| Гексадеценова | пальмітоолеїнова | $C_{15}H_{29}COOH$ |
| Октадеценова | олеїнова (петрозелинова) | $C_{17}H_{33}COOH$ |
| Ейкозанова | гадолеїнова | $C_{19}H_{37}COOH$ |
| Докозенова | цетолеїнова (ерукова) | $C_{21}H_{41}COOH$ |
| Тетракозенова | нервонова | $C_{23}H_{45}COOH$ |
| Ненасичені кислоти поліолефінового ряду | | |
| Гексадекатриєнова | хірагонова | $C_{15}H_{25}COOH$ |
| Октадекадієнова | лінолева | $C_{17}H_{31}COOH$ |
| Октадекатриєнова | ліноленова (елеостеаринова) | $C_{17}H_{29}COOH$ |
| Октадекатетраєнова | парінарова | $C_{17}H_{27}COOH$ |
| Ейкозатетраєнова | арахідонова | $C_{19}H_{31}COOH$ |
| Ейкозапентаєнова | абієтинова | $C_{19}H_{29}COOH$ |
| Докозапентаєнова | клупанодонова | $C_{21}H_{33}COOH$ |
| Тетракозагексаєнова | нізінова | $C_{23}H_{35}COOH$ |

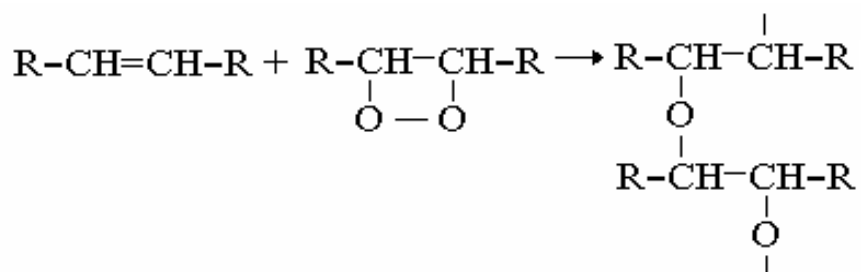
Гліцериди ненасичених високомолекулярних кислот (R має загальну формулу C_nH_{2n+1-x}) – рідкі речовини. Вони входять до складу майже всіх рослинних олій. Наявність ненасичених (подвійних) зв'язків у молекулі таких гліцеридів зумовлює легкість протікання реакцій окиснення і схильність до реакцій приєднання й полімеризації.

Окиснення ненасичених карбонових кислот відбувається на повітрі навіть за низьких температур з утворенням проміжних про-

дуктів – пероксидів, які, у свою чергу, прискорюють процес окиснення за рахунок розкладання й утворення реакційноздатного атомарного кисню, що може взаємодіяти навіть із гліцеридами насичених кислот. Механізм окиснення олії можна представити схемою:



Одночасно з окисненням протікають реакції полімеризації по місцях ненасичених зв'язків за схемою:



Реакції окиснення й полімеризації протікають із виділенням теплоти. Якщо такі процеси протікають на поверхні просоченого олією пористого або волокнистого матеріалу з малою теплопровідністю, то за наявності великого скупчення такого матеріалу з малою площею тепловіддачі виникають умови для акумуляції теплоти і самовільного підвищення температури.

Таким чином, самонагрівання із подальшим samozайманням олії та просоченого олією матеріалу відбувається за рахунок тепловиділення реакцій окиснення та полімеризації, що протікають по місцях подвійних зв'язків у ланцюгу карбонової кислоти, за наявності умов для акумуляції теплоти. Швидкість процесу самонагрівання залежить від властивостей масла чи олії, властивостей промасленого матеріалу, кількості олії в матеріалі, доступу повітря в товщу матеріалу, температури навколишнього середовища, складу газового середовища, в якому знаходиться матеріал, умов тепловіддачі (питома площа тепловіддачі, наявність конвективних потоків повітря).

Експериментально схильність олій різного походження до samozаймання визначають за допомогою приладу Маккея (рис. 7.2).

Для проведення експерименту циліндр із металевої сітки (5) заповнюють бавовною, просоченою олією (4), і ставлять на підставку у термостаті (6), що являє собою повітряний термостат із подвійними стінками, заповненими водою. Усередину бавовни й у повітряний простір термостату поміщають термометри (1). Установку в підготовленому виді ставлять на електроплиту. Нагрівання води в термостаті призводить до зростання температури. Температура усередині ємності (6) може змінюватися від 15 до 100 °С. Регулюючи струм, випробування можна проводити за сталих температур 30, 50 °С і вище, а також у режимах охолодження й нагрівання. Якщо температура випробуваного матеріалу (4) самовільно підвищується вище за температуру повітря усередині ємності (6), то вважають, що випробувана олія схильна до самозаймання.

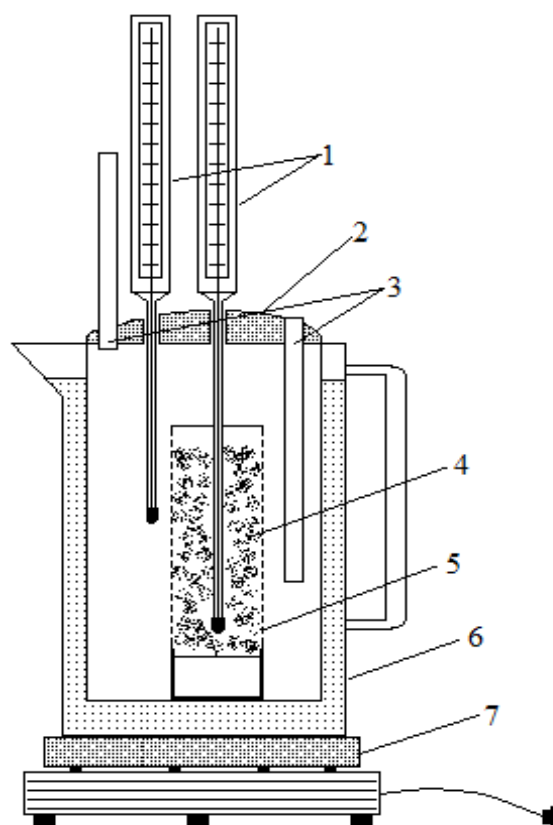


Рисунок 7.2 – Схема установки для експериментального визначення схильності олії до хімічного самозаймання:

1 – термометри; 2 – верхня кришка; 3 – трубки для вентиляції повітря; 4 – бавовна, просочена досліджуваною олією; 5 – сітчастий циліндр; 6 – термостат; 7 – електроплита

Умови, що сприяють самонагріванню і подальшому самозайманню олій та промаслених матеріалів:

1. Вміст значної кількості гліцеридів ненасичених кислот.

Чим більше ненасичених зв'язків містить гліцерид, тим активніше він вступає в реакції полімеризації та приєднання молекул кисню, що сприяє збільшенню кількості теплоти, яка виділяється внаслідок цих реакцій; отже схильність олії до самозаймання зростає.

Проте необхідно пам'ятати, що деякі жири чи промислові олії у своєму складі можуть містити речовини, які гальмують чи прискорюють реакції окиснення. Так, наприклад, незважаючи на те, що

риб'ячий жир та жири морських тварин мають велику кількість ненасичених зв'язків, вони не схильні до самозаймання, через те що у своєму складі містять продукти, які активно перешкоджають процесам окиснення. З іншого боку, до складу оліфи додають спеціальні речовини, *сикативи*, які прискорюють процес висихання оліфи за рахунок інтенсифікації реакцій окиснення і полімеризації. Якщо оліфою змочені волокнисті матеріали, то сикатив прискорює процес самонагрівання і за умов, що сприяють акумуляції теплоти, може призвести до виникнення самозаймання такого матеріалу.

2. Наявність великої поверхні окиснення $S_{ок}$ і малої поверхні тепловіддачі $F_{ТВ}$.

Високомолекулярні ненасичені речовини, що зберігаються в бочках, банках, каністрах, не самозаймаються, бо процес окиснення відбувається досить повільно через незначну площу поверхні взаємодії з киснем повітря, який не має вільного доступу до внутрішніх шарів олії. Для того щоб створити умови, які сприяють виникненню самозаймання, необхідно збільшити площу поверхні окиснення, наприклад, нанести олію на волокнисті або пористі матеріали (текстильні матеріали, бавовну, тирсу, вату, сажу тощо). Проте, якщо нанести тонкий шар цієї олії на поверхню з великою площею тепловіддачі, то, хоча воно швидше окислюється, але нагрівання не спостерігається, тому що при цьому так само і поверхня охолодження є значною.

Зовсім інше відбудеться, якщо будь-які волокна, тирса, ганчір'я тощо будуть змочені рослинною олією або жиром і складені у купу. Олія покриває волокна тонким шаром, повітря, циркулюючи між цими волокнами, постачає кисень, а оскільки теплопровідність купи є досить малою, то теплота, що виділяється під час протікання реакції окиснення, накопичується й температура може піднятися до межі, за якої відбувається займання горючих речовин (олії, волокон). Встановлено, що самозаймання рослинних олій, нанесених на скляну вату, можливе за співвідношення $S_{ок}/F_{ТВ} > 90$, для вати із бавовни $S_{ок}/F_{ТВ} > 50$.

3. Достатній доступ повітря.

Певна щільність промасленого матеріалу зумовлює, з одного боку, наявність окисника в товщі скупчення матеріалу, а з іншого – наявність повітряних потоків, які виносять теплоту з осередку самонагрівання. Крім того, якщо просочений матеріал має надлишок олії (пори матеріалу повністю заповнені рідиною), то зменшується

площа поверхні, по якій може відбуватися контакт із киснем повітря, отже, зменшується інтенсивність тепловиділення і схильність до самозаймання.

4. Підвищена температура навколишнього середовища.

Чим вище температура навколишнього повітря, тим енергійніше відбувається реакція окиснення олії на тканинах і волокнах, а отже, і самозаймання промаслених матеріалів може виникнути скоріше. Тому в жодному разі не можна розвішувати промаслені матеріали на парових трубах і радіаторах, приладах опалення, електромоторах та інших поверхнях, що нагріваються. Крім того, безпосередня дія сонячних променів улітку значно збільшує ймовірність виникнення самозаймання купи промасленого матеріалу.

Чим нижчою є температура навколишнього середовища, тим інтенсивніше відбувається процес тепловтрат від системи в навколишнє середовище, і процес самонагрівання може бути недостатньо інтенсивним, щоб система нагрілася до критичної температури, за якої швидкість хімічної реакції окиснення різко збільшується і призводить до виникнення горіння.

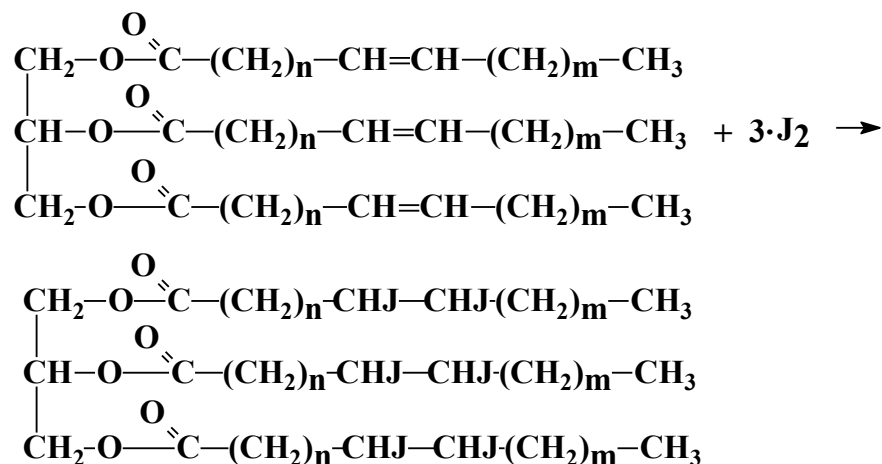
5. Займистість самого промасленого матеріалу.

Так, бавовна скоріше загоряється, ніж вовна, а остання виявляється більш небезпечною, ніж льон або прядиво.

Проте визначальною умовою виникнення самозаймання олій серед перелічених є наявність великої кількості ненасичених (подвійних) зв'язків, бо, навіть якщо будуть виконані всі інші умови, але речовина не схильна до реакцій окиснення й полімеризації, тепловиділення в системі не буде відбуватися, отже, самозаймання не виникне.

Визначити кількість подвійних зв'язків можна за допомогою *йодометричного методу*. Цей метод ґрунтується на здатності галогенів (йоду) приєднуватися до органічних сполук у місцях подвійних зв'язків. При цьому карбонові кислоти втрачають ненасиченість. За кількістю йоду, який вступив у реакцію приєднання, можна судити про наявність ненасичених зв'язків та схильність жиру або олії, до складу яких вони входять, до самозаймання. Чим більше йоду прореагує з даною масою досліджуваної речовини, тим вище ступінь ненасиченості карбонових кислот, а отже, і схильність до самозаймання олії.

Реакцію приєднання йоду до подвійного зв'язку радикала карбонової кислоти у складі гліцериду можна подати наступною схемою:



Критерієм оцінки схильності олії до самозаймання служить *йодне число* ($J_{\text{ч}}$), яке показує, скільки грамів йоду приєднається за умов дослідження (або за розрахунком) до 100 грамів олії. Вважають, якщо $J_{\text{ч}} < 50$ г – олія не схильна до самозаймання, а якщо $J_{\text{ч}} > 50$ г – схильна. Йодне число деяких олій наведено в табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Йодне число деяких олій та жирів

| Олія | Йодне число | Жири | Йодне число |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| скипидарна | 300 | сардиновий | 170–190 |
| ляна | 170–200 | трісковий | 160–180 |
| конопельна | 145–167 | моржевий | 160 |
| рапсова | 128–132 | дельфіній | 130–140 |
| соняшникова | 127–136 | тюленячий | 122–162 |
| соєва | 114–139 | оселедцевий | 115–146 |
| кукурудзяна | 111–133 | китовий | 102–144 |
| бавовняна | 100–120 | солотехн. | 70–80 |
| кунжутна | 110 | кашалотовий | 62–123 |
| арахісова | 92 | свинячий | 46–66 |
| касторова | 84–90 | кістковий | 39–50 |
| оливкова | 84–90 | яловичий | 32–47 |
| пальмова | 10–84 | баранячий | 31–46 |
| какао | 32–36 | вершковий | 25–47 |
| кокосова | 7–10 | | |

Експериментально йодне число визначають за методиками Гюбля, Кауфмана, Вейса, Конуса, Маргошеса та інших дослідників [37, 40]. Сутність переважної більшості методів визначення йодного числа полягає у проведенні реакції йодного розчину, взятого у надлишку, із розчином олії та подальшому титруванні йоду, що не прореагував, із розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Як індикатор зазвичай використовують розчин крохмалю.

Якщо відомий якісний та кількісний склад олії, йодне число можна визначити за розрахунком:

$$J_{\text{ч}} = \frac{254 \cdot Z \cdot 100}{\mu_{\text{гл}}}, \quad (7.7)$$

де 254 – молярна маса йоду;

$\mu_{\text{гл}}$ – молярна маса гліцериду;

Z – кількість ненасичених зв'язків у складі гліцериду; визначають за формулою:

$$Z = k \frac{2n + 1 - m}{2}, \quad (7.8)$$

де k – число радикалів карбонової кислоти даного типу у складі гліцериду ($k = 2$ для дигліцериду, $k = 3$ – у випадку тригліцериду);

n – число атомів карбону в складі радикала карбонової кислоти;

m – число атомів гідрогену у складі радикала карбонової кислоти.

Якщо олія являє собою суміш гліцеридів, то йодне число розраховують із урахуванням масової частки кожного компонента.

7.3.2 Хімічне самозаймання речовин при контакті з водою

Дуже небезпечним у практичній діяльності підрозділів цивільного захисту є хімічне самозаймання при *контакті з водою*.

Реакції деяких речовин із водою або вологою повітря протікають із виділенням значної кількості теплоти, під дією якої горючі продукти реакції й вихідні речовини займаються, а негорючі матеріали нагріваються до високої температури і можуть викликати займання горючих речовин, які знаходяться поблизу зони реакції.

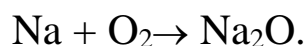
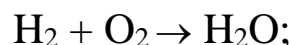
Залежно від складу вихідних речовин внаслідок реакції з водою утворюються різні газоподібні продукти реакції: водень, ацетилен, сілан, фосфін, метан, етан та інші гази. Саме ці гази спочатку будуть займатися під впливом теплоти хімічної реакції.

До речовин, які самозаймаються при контакті з водою, можна віднести лужні метали, гідриди металів (NaN , KN , CaH_2), оксиди і пероксиди металів (CaO , Na_2O_2), карбіди металів (CaC_2 , K_2C_2), фосфіди та силіциди різних металів, деякі металоорганічні сполуки.

Усі лужні метали взаємодіють із водою. Реакція супроводжується виділенням водню і значної кількості теплоти:



Водень, що виділяється, самозаймається і горить разом із металом:



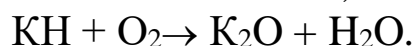
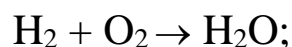
Іноді взаємодія вказаних металів із водою супроводжується вибухом із розбризуванням розплавленого металу.

Крім того, велика реакційна спроможність лужних металів зумовлює протікання реакції взаємодії цих металів із вологою повітря. При цьому на поверхні металу швидко утворюється плівка гідроокису.

Гідриди лужних і лужноземельних металів взаємодіють із водою з утворенням водню і гідроокису відповідного металу:



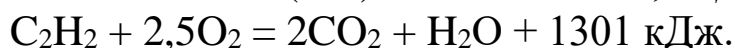
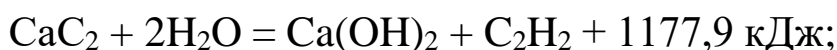
Від теплоти реакції займаються водень і гідрид металу:



Взаємодія *карбідів лужних металів* із водою, особливо карбідів натрію і калію, протікає дуже бурхливо і може закінчуватися вибухом. Причому метали згоряють повністю, а карбон виділяється у вільному стані у вигляді сажі:



При взаємодії *карбідів лужноземельних металів*, наприклад, карбід кальцію або магнію, зі стехіометричною кількістю води виділяється стільки тепла, що система розігрівається до 920 °С і ацетилен, що утворюється в ході реакції, спалахує:



За великої кількості води самозаймання ацетилену не відбувається через значні втрати теплоти на нагрівання води в зоні реакції.

Карбід берилію та алюмінію при взаємодії із водою утворюють метан:



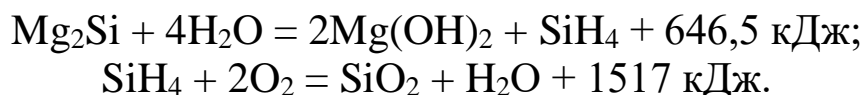
Самозаймання при контакті з водою є характерним також для фосфідів і силіцидів різних металів.

Фосфід кальцію при взаємодії з водою утворює фосфористий водень (фосфін):

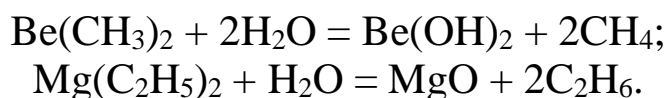


Це горючий газ, але його температура самоспалахування є дуже високою. Одночасно з PH_3 виділяється деяка кількість рідкого фосфористого водню P_2H_4 , який самозаймається на повітрі і здатен стати причиною спалахування PH_3 .

Силіциди, тобто сполуки кремнію з різними металами, при дії води виділяють водневий кремній (сілан), який самозаймається на повітрі:

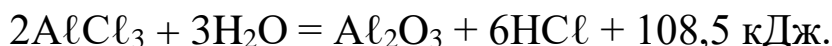


Деякі *металоорганічні сполуки* реагують із водою, утворюючи горючі гази. Наприклад, диметілберилій при взаємодії з водою виділяє метан, а діетілмагній – етан:



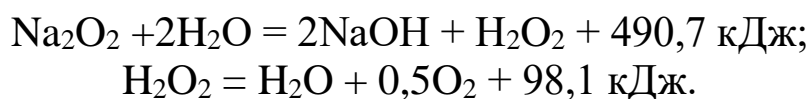
Теплота, що виділяється при цьому, призводить до запалювання газу, що утворюється в ході реакції, й вихідної речовини.

Деякі речовини при взаємодії з водою не утворюють горючих продуктів, але теплота, що виділяється під час реакції, розігріває ці речовини до високих температур, що сприяє виникненню горіння інших горючих матеріалів, які знаходяться поблизу зони реакції. До таких речовин відносяться оксиди і пероксиди металів, хлорид алюмінію, сульфатна кислота, хлорсульфонова кислота та ін. Наприклад, реакція між *хлоридом алюмінію* і водою супроводжується утворенням негорючих продуктів, оксиду алюмінію та хлориду водню, і виділенням значної кількості теплоти:



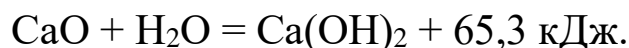
При зрошенні водою *концентрованої сульфатної кислоти* виникає небезпека її розбризкування через сильний місцевий перегрів. Виділення великої кількості теплоти ($80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) відбувається внаслідок утворення гідратів типу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оксиди і пероксиди лужних металів взаємодіють із водою без виділення горючих газів. Наприклад, при взаємодії перекису натрію з водою утворюється перекис водню і гідроксид натрію. У свою чергу перекис водню – нестійка сполука, здатна до самовільного розкладання з утворенням води і кисню також із виділенням теплоти:



Горіння може виникнути, якщо перекиси змішані чи стикаються з горючими речовинами.

Оксид кальцію (негашене вапно), реагуючи з невеликою кількістю води, розігрівається до світіння і може підпалити горючі матеріали, які знаходяться з ним у контакті:



Деякі органічні речовини розчиняються у воді з виділенням великої кількості теплоти. Від теплоти реакції збільшується швидкість випаровування горючої рідини, що сприяє утворенню великого об'єму вибухонебезпечної суміші пари з повітрям.

7.3.3 Самозаймання речовин при контакті з хімічними окисниками

При контакті з хімічними окисниками самозаймається більшість горючих матеріалів органічного походження. Здатність до самозаймання при цьому в більшій мірі залежить від властивостей окисника. Залежно від агрегатного стану окисника розрізняють три підкласи самозаймання:

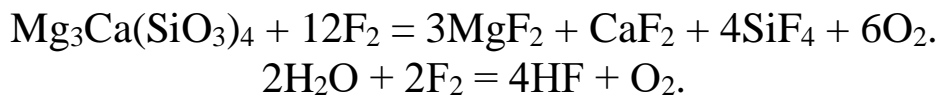
- при контакті із газоподібними окисниками;
- при контакті із рідкими окисниками;
- при контакті із твердими окисниками.

Розглянемо особливості виникнення горіння при взаємодії з найбільш характерними окисниками.

Газоподібні окисники

До найбільш поширених газів-окисників відносять гази шостої й сьомої груп таблиці Менделєєва. Це фтор F_2 , хлор Cl_2 , кисень O_2 , озон O_3 . Вони активно взаємодіють із рядом речовин, причому реакція супроводжується виділенням великої кількості теплоти, внаслідок чого горючі речовини самозаймаються.

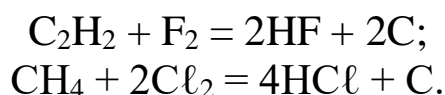
Фтор – надзвичайно сильний окисник, який енергійно взаємодіє з усіма простими речовинами, за винятком інертних газів і кисню. Молекули F_2 легко дисоціюють на атоми, тому процеси за участю фтору відбуваються надзвичайно швидко. Так, фтор взаємодіє з воднем із вибухом навіть за низьких температур і у темряві з утворенням фтороводню. У середовищі фтору горять навіть такі речовини як азбест і вода:



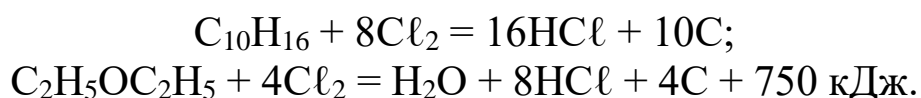
Хлор – також активний окисник. Він енергійно взаємодіє з металами та більшістю неметалів (за винятком кисню, азоту та інертних газів). За кімнатної температури у разі освітлення чи нагрівання хлор реагує з воднем із вибухом:



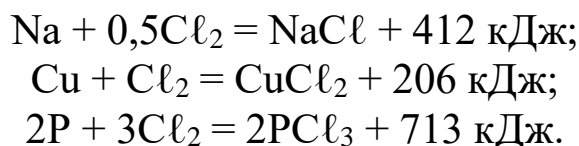
Горіння органічних сполук в атмосфері фтору чи хлору супроводжується виділенням вільного вуглецю у вигляді кіптяви:



Горючі гази, наприклад, ацетилен, водень, метан і етен, у суміші із хлором самозаймаються під впливом денного світла. Якщо ці горючі гази наявні в момент виділення хлору з якої-небудь речовини, самозаймання їх відбувається навіть у темряві. Хлор та інші галогени не можна зберігати разом із легкозаймистими рідинами. Наприклад, скипидар $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ в атмосфері хлору самозаймається, якщо ним просочився пористий матеріал (папір, вата, дрантя). Пара діетилового ефіру $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ також може самозайматися в атмосфері хлору:



При взаємодії з хлором за нормальних умов можуть самозайматися лужні метали, порошок сурми, мідна фольга, фосфор:



Лужні метали можуть самозайматися не тільки при взаємодії з молекулярним фтором чи хлором, але і при взаємодії з галогенвмісними речовинами. Так, суміші чотирихлористого або чотириброми-

стого карбону з калієм при нагріванні до 65–70 °С вибухають, а при контакті калію з чотирихлористим етаном вибух відбувається за кімнатних температур:



Стиснутий кисень є енергійним окисником, що викликає самозаймання речовин, які не самозаймаються в кисні за нормальних умов. Так, трихлорметан чи трихлоретилфосфат у повітрі не горять, а в атмосфері кисню стають горючими.

Стиснутий кисень зберігають у балонах і, якщо всередину вентилля або редуктора потрапляє мінеральне масло, то при контакті зі стиснутим киснем воно самозаймається і викликає вибух балона.

Дисперсні горючі речовини (сажа, борошно) з рідким киснем утворюють вибухову речовину – оксиліквіт.

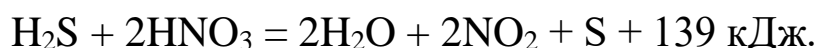
Рідкі окисники

До основних рідких окисників відносять кисневмісні кислоти (нітратна HNO_3 , сульфатна H_2SO_4 , перманганатна HMnO_4 , хлоратна HClO_3 , перхлоратна HClO_4) та пероксид водню H_2O_2 .

Нітратна кислота – сильний окисник, через те що, розкладаючись, виділяє кисень, здатний викликати самозаймання ряду речовин:



При контакті з нітратною кислотою самозаймаються рослинні продукти (солома, льон, деревина), скипидар і етиловий спирт; з концентрованою (димлячою) нітратною кислотою самозаймається сірководень зі слабким вибухом:

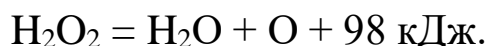


За кімнатних температур оксид нітрогену (IV) NO_2 димеризується з утворенням N_2O_4 , який являє собою летку рідину жовтого кольору і є сильним окисником. Легкозаймісті рідини, спирти, ароматичні вуглеводні самозаймаються за наявності оксиду нітрогену (IV).

Сульфатна кислота – масляниста негорюча рідина. Гідратація сульфатної кислоти супроводжується виділенням великої кількості

теплоти ($80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Концентрована сульфатна кислота при нагріванні окиснює всі органічні речовини з виділенням великої кількості теплоти. Більшість горючих речовин при контакті з концентрованою сульфатною кислотою самозаймаються, але деякі органічні речовини в її присутності обвуглюються, але не самозаймаються.

Пероксид водню при концентрації 65 % здатний викликати самозаймання багатьох горючих речовин (паперу, спиртів, тирси), що містять невелику кількість води, за рахунок окиснення атомарним киснем, який виділяється при розкладанні пероксидів:



При цьому виділяється кисень у кількості 47 % від загальної кількості матеріалу, що розклався, парогазова суміш нагрівається до 1230 К.

Тверді окисники

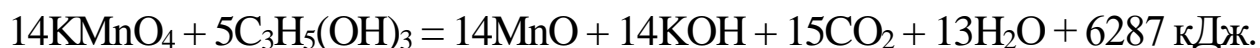
До основних твердих окисників відносять:

– оксиди металів із високим ступенем окиснення, такі як оксид хрому CrO_3 , оксид мангану Mn_2O_7 , оксид плюмбуму PbO_2 , оксид аргентуму Ag_2O ;

– солі кисневмісних кислот із високим ступенем окиснення, такі як хромат калію K_2CrO_4 , дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перманганат калію KMnO_4 , хлорати та перхлорати калію (KClO_3 , KClO_4), нітрат аргентуму AgNO_3 , сірчаноокисла мідь CuSO_4 , персульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, персульфат калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, аміачна селітра NH_4NO_3 , калієва селітра KNO_3 та інші речовини, що застосовуються як добрива й отрутохімікати в сільському господарстві;

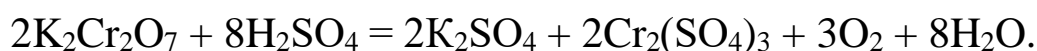
– пероксиди лужних і лужноземельних металів (Na_2O_2 та ін.).

Тверді горючі матеріали (папір, текстиль, тирса, бавовна та ін.), деякі горючі рідини при контакті з подібними окисниками нагріваються до температури тління й самозаймаються. Наприклад при контакті такого сильного окисника як *перманганат калію* з багатоатомними спиртами (етиленгліколь, гліцерин і т.п.) відбувається самозаймання через декілька секунд після змішування:

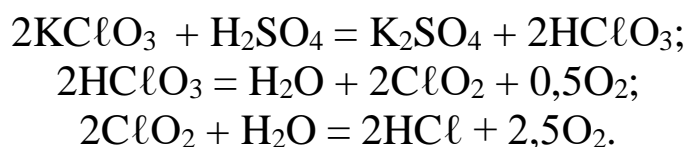


Суміші перманганату калію із твердими горючими речовинами надто небезпечні. Вони самозаймаються від дії концентрованих сульфатної й нітратної кислот, а також від удару і тертя.

Сильним окисником є також *хромовий ангідрит*, а також *хромат* і *дихромат калію*. При контакті із хромовим ангідритом самозаймаються метиловий, етиловий, бутиловий, ізобутиловий та ізоаміловий спирти; оцтовий, масляний та ін. альдегіди, ефіри, карбонові кислоти, ацетон і т.п. При додаванні сульфатної кислоти до суміші горючих речовин із хроматами чи дихроматами інтенсивність окиснення різко прискорюється за рахунок виділення кисню за реакцією:



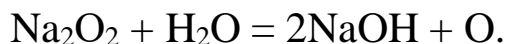
Такі окисники як *селітри*, *хлорати*, *перхлорати* лужних металів є небезпечними, якщо вони знаходяться в контакті з горючими речовинами і здатні вибухати від удару і нагрівання, а також самозайматися при дії на них сульфатної або нітратної кислоти. Причиною самозаймання горючих речовин, які контактують, є виділення кисню під час розкладання хлоратної кислоти, яка у вільному стані є нестійкою речовиною і при утворенні вміть розпадається:



Відбілюючі порошки, які у своєму складі мають гіпохлорит натрію NaOCl або хлорне вапно (змішана сіль хлоридної й гіпохлоритної кислот кальцію) $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ реагують зі спиртами та вуглеводнями; при цьому виділяється значна кількість теплоти та утворюється відкрите полум'я. Сильні окисні властивості цих речовин зумовлені розкладанням гіпохлоритної кислоти HClO з утворенням атомарного кисню.

Суміш хлорату калію, цукру та сірчаної кислоти взаємодіє з виділенням великої кількості тепла і викликає виділення великої кількості кисню, який сприяє самозайманню інших горючих речовин.

З *пероксидом натрію* інтенсивно реагує сірчистий газ, причому пероксид натрію розжарюється до свічення, а реакція супроводжується розлітанням іскор.



Отже, знаючи особливості поведінки речовин і матеріалів у різних умовах, можна здійснювати кваліфікований контроль умов зберігання і переробки горючих речовин, розробляти профілактичні заходи, які допоможуть запобігти пожежам внаслідок самозаймання. У всіх розглянутих видах хімічного самозаймання теплота, що виділяється під час реакції, може нагріти горючі речовини, які виділяються внаслідок реакції або знаходяться у контакті, до певної температури. *Якщо температура зони реакції є більшою, ніж температура самоспалахування горючого газу або температура тління твердого горючого компонента системи, то самозаймання може виникнути за рахунок екзотермічного ефекту хімічної реакції.*

Тепловий баланс реакції розраховують із припущення, що теплота реакції витрачається на нагрівання і часткове випаровування компонентів, що вступають у реакцію (наприклад, води, за умови самозаймання при контакті з водою), нагрівання негорючих конденсованих та газоподібних продуктів реакції, нагрівання горючих газів, що утворилися під час реакції, та тепловтрати в навколишнє середовище [33].

§ 7.4 Теплове самозаймання

Тепловим самозайманням називають процес виникнення горіння, викликаний самонагріванням при тривалому впливі локального нагрівання речовини вище за температуру самонагрівання.

Виникнення горіння внаслідок теплового самозаймання є характерним для матеріалів, що мають температуру самонагрівання, вищу за кімнатну температуру.

Різке підвищення швидкості екзотермічних реакцій в об'ємі горючої речовини пов'язане, в основному, зі зростанням температури в зоні, в якій тепловіддача є найменшою, під впливом теплового імпульсу теплоносія. Тепло звичайного трубопроводу гарячої води або пари може бути тим первинним тепловим імпульсом, потужності якого достатньо для самозаймання виробів із тканини, паперу або деревини. Нагадаємо, що температура гарячої води в системі опалення досягає 150°C, а пари – 130°C, тому трубопроводи гарячої води або пари необхідно ізолювати або обгороджувати тільки екранами з негорючих матеріалів.

7.4.1 Механізм теплового самозаймання

Розглянемо, які типові процеси протікають у горючому матеріалі під час теплового самозаймання.

Під впливом внутрішнього теплового імпульсу тверда горюча речовина, яка є пористою, волокнистою чи подрібненою, нагрівається до такої температури, за якої відбувається її термічне розкладання на газоподібні продукти і твердий карбонізований залишок. Так, наприклад, целюлозовмісні матеріали починають активно розкладатися за температур близько 150 °С.

Горючі газоподібні продукти термічного розкладання вступають в екзотермічну реакцію окиснення з киснем повітря. Тепло, що при цьому виділяється в товщі скупчення матеріалу, не встигає розсіятися, оскільки теплопровідність пористого або волокнистого матеріалу є малою. Внаслідок накопичення тепла виникає самонагрівання, яке, у свою чергу, зумовлює підвищення температури матеріалу та прискорення процесів подальшого розкладання й окиснення.

Поступове підвищення температури матеріалу призводить до прискорення окиснення твердого карбонізованого залишку, яке, за сприятливих умов акумуляції тепла, може перейти у самозаймання. Самозаймання речовини спочатку відбувається в зоні максимальних температур (у “гарячій точці”) у вигляді тління твердого карбонізованого залишку, а потім горіння поширюється по всьому об’єму матеріалу. Тривале тління до початку полум’яного горіння є відмінною характеристикою процесів теплового самозаймання. Вказані процеси виявляються за наявності тривалого і стійкого запаху тліючого матеріалу. За умови виходу осередку горіння на поверхню скупчення речовини може виникнути полум’яне горіння.

Тривалість самонагрівання матеріалу може бути дуже великою і залежить вона від різниці швидкостей виділення та розсіювання теплоти, фізичних та хімічних властивостей матеріалу, його розмірів. Для розвитку процесу самонагрівання матеріалу і подальшого самозаймання необхідна наявність певного об’єму матеріалу, що самонагрівається, з розвиненою поверхнею окиснення. Небезпека в багато разів збільшується, якщо є умови об’ємного або локального зовнішнього нагрівання речовини. Джерелами такого нагрівання можуть бути нагріті поверхні технологічного апарата, труби, потік нагрітого повітря, прямі сонячні промені та інші. Відомі випадки

самонагрівання, наприклад тирси, яка загорілася лише після року контактування з теплоносієм, що мав температуру 110–120 °С.

Для виникнення теплового самозаймання необхідне дотримання наступних умов:

- підвищена температура навколишнього середовища;
- знаходження матеріалу у вигляді скупчення, що зумовлює малу площу тепловтрат і перешкоджає вільній віддачі тепла;
- легкість термічного розкладання матеріалу з утворенням достатньої кількості газоподібних продуктів, які активно вступають у реакцію окиснення;
- горючий матеріал є пористим або роздрібненим, нещільно утрамбованим, внаслідок чого теплопровідність матеріалу є незначною, а вміст повітря всередині речовини є достатнім для протікання реакції окиснення продуктів розкладання.

Оскільки теплове самозаймання відбувається при нагріванні речовини в атмосфері повітря, воно не має різкої відмінності від хімічного самозаймання речовин при контакті з киснем повітря і від фізичного, викликаного адсорбцією газів на поверхні твердого матеріалу.

7.4.2 Визначення параметрів теплового самозаймання

Практичний інтерес до питань теплового самозаймання зумовлений принциповою можливістю попереднього розрахунку безпечних умов переробки й зберігання дисперсних матеріалів, за яких виключається можливість самовільного виникнення горіння. У цьому випадку необхідно знайти деякий критичний стан горючої системи (границю займання), відхилившись від якої система буде перебувати або у стані теплової рівноваги з навколишнім середовищем, або почне самовільно і швидко (практично стрибком) збільшувати свою температуру аж до появи горіння.

Тому отримання залежності між температурою середовища, розмірами скупчення матеріалу та часом до самозаймання (періодом індукції) становить велику практичну цінність.

Для розробки й організації комплексу профілактичних заходів, що виключають можливість виникнення теплового самозаймання, передусім потрібно знати характеристики (параметри) матеріалів, що застосовуються в технологічних процесах, та умови, в яких знаходяться ці матеріали [25], [34], [41].

Як перший показник пожежної небезпеки речовин, схильних до теплового самозаймання, можна виділити *температуру самонагрівання* $t_{сн}$. Це та умовна температурна межа, вище за яку за сприятливих умов можливий розвиток екзотермічного процесу самонагрівання, пов'язаний із термічним розкладанням речовин та окисненням продуктів розкладання, що призведе до виникнення теплового самозаймання певного об'єму (маси) матеріалу. Температуру самонагрівання враховують при визначенні умов безпечного тривалого (або постійного) нагрівання речовини. Для більшості горючих матеріалів цей показник лежить у межах від 60 до 150 °С [35].

Другим показником є *період індукції* τ_{ind} – час із моменту, коли температура матеріалу стане рівною температурі самонагрівання, до моменту виникнення горіння у найбільш “гарячій” точці скупчення матеріалу.

Третій показник, що визначає схильність речовин до теплового самозаймання, – це *питома поверхня тепловіддачі* S_{num} , яка, у свою чергу, визначається розмірами й формою скупчення матеріалу. Знаючи цей показник, можна у кожному конкретному випадку визначити безпечні розміри об'ємів матеріалу та їх геометричну форму для даної температури середовища, за яких виникнення горіння буде неможливим.

Якщо за температури самонагрівання самозаймання даного матеріалу може виникнути лише за *найбільш сприятливих умов*, то *температура тління* $t_{тл}$ є температурою, вище за яку виникнення самозаймання *можливе навіть за несприятливих умов* акумуляції тепла – малі розміри зразка, короткочасність нагрівання тощо. В інтервалі між цими критичними температурами можливість самозаймання залежить від умов акумуляції тепла та накопичення проміжних продуктів, які впливають на швидкість процесу окиснення.

Умови виникнення самозаймання вивчають шляхом термостатування досліджуваного матеріалу за заданої температури й установлення залежності між температурою, за якої виникає горіння, розмірами зразка й часом його нагрівання в термостаті. У роботі [21] було показано, що в потенційно небезпечному інтервалі між температурами самонагрівання і тління залежність температури середовища, за якої виникає самозаймання, від питомої поверхні тепловід-

дачі та часу нагріву матеріалу із прийнятною для практики точністю можна виразити емпіричними рівняннями:

$$\lg t_c = A_p + n_p \lg S_{\text{пит}}, \quad (7.9)$$

$$\lg t_c = A_b - n_b \lg \tau_{\text{інд}}, \quad (7.10)$$

де t_c – критична температура середовища, вище за яку виникає теплове самозаймання скупчення матеріалу з питомою поверхнею тепловіддачі $S_{\text{пит}}$, °C;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня скупчення матеріалу, м^{-1} ;

$\tau_{\text{інд}}$ – час теплового впливу до моменту виникнення самозаймання, години;

A_p , n_p , A_b , n_b – емпіричні коефіцієнти, які визначають експериментально для певної горючої речовини; для значної кількості практично важливих матеріалів зведені у довідниках [33], [35], [42].

Питома поверхня зразка визначається як відношення повної поверхні тепловіддачі до об'єму матеріалу, в якому відбуваються екзотермічні процеси:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{повн}}}{V}, \text{ м}^{-1}, \quad (7.11)$$

де $S_{\text{повн}}$ – повна зовнішня поверхня зразка, м^2 ;

V – об'єм зразка, м^3 .

Використовуючи ці рівняння, можна визначити параметри теплового самозаймання, такі як температура самонагрівання, температура тління, період індукції теплового самозаймання, критичні температуру середовища та час нагрівання скупчення матеріалу заданих розмірів. За температур, нижчих за обчислену критичну температуру t_c , або за час нагрівання, менший, ніж розрахований, самозаймання не відбудеться.

Якщо відомі коефіцієнти формули (7.9), то приблизне значення температури самонагрівання $t_{\text{сн}}$ можна розрахувати, припускаючи величину питомої поверхні зразка $S_{\text{пит}} = 1 \text{ м}^{-1}$:

$$\lg t_{\text{сн}} = A_p. \quad (7.12)$$

Аналогічно можна розрахувати і температуру тління матеріалу $t_{\text{тл}}$, припускаючи величину питомої поверхні зразка $S_{\text{пит}} = 150 \text{ м}^{-1}$ (саме таку питому поверхню має зразок, що використовується для експериментального визначення температури тління речовин та матеріалів згідно [34]):

$$\lg t_{\text{тл}} = A_p + 2,18n_p. \quad (7.13)$$

Знаючи температуру самонагрівання речовин та матеріалів, можна визначити загальну умову пожежної безпеки постійного (тривалого) нагрівання речовин. *Безпечною температурою постійного нагрівання речовини або матеріалу, незалежно від розміру зразка*, вважають температуру, яка не перевищує 90 % температури самонагрівання:

$$t_{\text{без}} = 0,9t_{\text{сн}}, \text{ } ^\circ\text{С}. \quad (7.14)$$

Безпечною температурою нагрівання зразка заданого розміру у виробничому процесі вважають температуру, яка не перевищує 80 % від критичної температури середовища, за якої виникає теплове самозаймання:

$$t_{\text{без}} = 0,8t_c, \text{ } ^\circ\text{С}. \quad (7.15)$$

Методика експериментального визначення схильності речовин і матеріалів до самозаймання [29] базується на виявленні зростання температури всередині зразка матеріалу означених розмірів при фіксованому нагріванні випробуваної речовини у спеціальному термостаті з терморегулятором, який дозволяє підтримувати сталу температуру від 60 до 500 $^\circ\text{С}$. Для дослідження використовують термостат з об'ємом робочої камери не менше 40 л.

Досліджувані матеріали розташовують у корзинках кубічної форми з латунної або мідної сітки з розміром ребра 35, 50, 70, 100, 140, 200 мм. Допустимо використання корзинок циліндричної форми з діаметром, який дорівнює висоті. Максимальний час проведення досліду визначається розмірами зразка, що досліджується, і становить 6, 12, 24, 48, 96, 192 годин відповідно. При цьому проводять контроль температури всередині зразка.

Температуру досліджуваного матеріалу фіксують за допомогою трьох термопар (рис. 7.3).

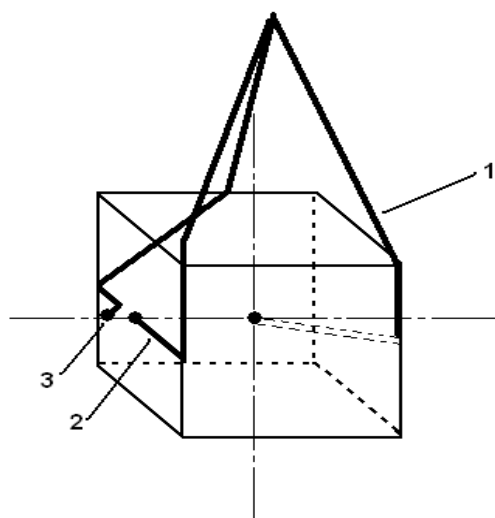


Рисунок 7.3 – Розміщення термопар у зразку матеріалу для дослідження умов теплового самозаймання

Спай термопар 1 розміщують всередині корзинки, термопара 2 знаходиться на поверхні впритул до бокової стінки, і термопара 3 – на відстані 30 мм від термопар 1 і 2.

Починають випробування із самої маленької корзинки. Вважають, що самозаймання виникає за умови підвищення температури термопар 1 або 2 до 400–500 °С.

За період індукції беруть проміжок часу від моменту вирівнювання показань термопар 1 і 2 до різкого зростання температури горючого матеріалу. Температурою досліду вважають середнє значення показань

термопар 2 і 3. Повторне випробування проводять за температури на 10–20 °С нижче або вище. Випробування проводять, доки не будуть знайдені температури, які різняться на 5 °С, за яких буде спостерігатися різке підвищення температури матеріалу, що закінчується появою тління або полум'яного горіння, або зафіксована відмова самозаймання. Середнє значення цих температур вважають температурою самонагрівання зразка даних розмірів.

Експериментальні дані, отримані за даною методикою, (критичний розмір скупчення матеріалу, критична температура середовища, час індукції пожежобезпечні процесу теплового самозаймання), дозволяють визначити умови переробки, транспортування і зберігання матеріалів, схильних до самозаймання.

На основі отриманих експериментальних даних будують графіки залежності логарифма температури самонагрівання від логарифма питомої поверхні $\lg t_c = f(\lg S)$ та логарифма часу до самозаймання $\lg t_c = f(\lg \tau)$. На підставі отриманих графічних залежностей визначають коефіцієнти A_p , n_p , A_b , n_b як кут нахилу і точку перетину з ординатою.

Якщо відсутні експериментальні дані, за якими можна визначити емпіричні константи залежності (7.9), але відомі температури

самонагрівання та тління матеріалу, то за рівняннями (7.12) та (7.13) можна розв'язати зворотну задачу – розрахувати константи

$$A_p = lgt_{сн}, \quad n_p = 0,4571g \frac{t_{тл}}{t_{сн}}$$

та визначити критичну температуру середовища, за якої може виникнути самозаймання скупчення матеріалу заданих розмірів, за формулою (7.9).

Термостатом може бути як спеціальна термостатична камера, так і утворена водяна баня із природним повітрообміном – прилад Маккея (рис. 7.2). Прилад Маккея складається з водяного термостата (циліндрична латунна посудина з подвійними стінками, заповнена водою), кришки із двома трубками для циркуляції повітря і центральним отвором для термометра, сітчастого циліндра, в якому знаходиться досліджувана горюча речовина, термометра й електричної плитки. Зразок нагрівається до певної температури, і проводиться контроль температури протягом певного часу. Якщо в матеріалі температура підіймається вище, ніж у термостаті, значить, всередині матеріалу протікають процеси, пов'язані з виділенням тепла, і даний матеріал схильний до самозаймання. За температуру самонагрівання приймають мінімальну температуру термостата, за якої спостерігається різке підвищення температури матеріалу, яке призводить до виникнення тління або горіння.

§ 7.5 Фізичне самозаймання

Фізичним називають самозаймання, викликане самонагріванням матеріалу внаслідок тепловиділення фізичних процесів.

Характерними фізичними процесами, що призводять до самозаймання, є процеси тертя та адсорбції. *Адсорбція* – поглинання та утримування пари та газів на поверхні твердої речовини за рахунок міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса).

До фізичного самозаймання схильні лише тверді горючі матеріали з розвиненою поверхнею, серед яких найбільш характерним є вугілля.

Вугілля як паливний матеріал широко застосовують у всіх галузях промисловості та у побуті. Його використовують для опалення споруд, отримання коксу та коксохімічної продукції, у виробництві електроенергії. Вугільна промисловість є однією з основних галузей промисловості України, яка забезпечує роботу практично усіх

підприємств, які працюють на твердому паливі. Однак при видобуванні та зберіганні вугілля проходять складні процеси, які призводять до його самоокиснення, самозаймання та вивітрювання. Окиснення викопних палив відбувається як у надрах землі при проникненні повітря до пластів вугілля, так і при транспортуванні й зберіганні їх на повітрі у штабелях на складі. Процеси природного окиснення вугілля, в порівнянні зі штучними умовами, проходять зі значно меншою швидкістю, і механізм їх окиснення є іншим [43].

Проблема зберігання енергетичного вугілля при значних масштабах видобування і споживання має велике практичне значення, оскільки втрати теплотворної здатності вугілля від окиснення можуть досягати значної величини [44]. Проблема зберігання технологічного вугілля набуває ще більшого значення. Під впливом повітря й атмосферних дій (опади, вітер, сонце) вугілля подрібнюється, погіршуються його коксівні властивості; при цьому цінність вугілля як технологічної сировини зменшується [45].

Хімічні й фізичні зміни, що відбуваються при окисненні вугілля на складі, супроводжуються виділенням тепла, яке може акумулюватися у штабелі і, внаслідок поганої теплопровідності вугілля, призводити до іншого процесу – самозаймання вугілля, боротьба з яким є дуже складною. Часто самозаймання межує з аварійним станом. Зі статистичних даних відомо, що кожна третя пожежа у вугільній промисловості відбувається внаслідок самозаймання, що зумовлює значний економічний збиток через тривалість і складність її гасіння, втрати обладнання і запасів вугілля, значне погіршення екологічної ситуації, техногенної безпеки для тих, хто працює у вугільній промисловості [46]. Отже, вивчення закономірностей реакцій окиснення природного вугілля молекулярним киснем, з метою пошуку раціональних шляхів управління цим самовільним процесом, – одна з найбільш актуальних проблем не тільки вуглехімії, але і пожежної безпеки.

7.5.1 Механізм фізичного самозаймання вугілля

Самозаймання вугілля – це складний фізико-хімічний процес, складовими частинами якого є хімічні реакції, масообмінні процеси (насамперед приплив кисню) і теплофізичні співвідношення, тому він має ступінчастий характер і може бути представлений як послідовність певних процесів, що призводять до самовільного підвищення температури всередині вугільної маси.

Первинним імпульсом, що призводить до появи самонагрівання вугілля, є тепловиділення при *адсорбції* пари та газів на поверхні вугілля за низьких температур за рахунок міжмолекулярної взаємодії на поверхні. Кількість теплоти, що виділяється у процесі адсорбції, залежить, передусім, від природи пари і газів, що поглинаються, і від природи самого вугілля. Зі збільшенням кількості атомів у молекулі продукту, що поглинається, тепловиділення при його адсорбції збільшується. Чим більше адсорбційна та реакційна здатність поверхні вугілля (чим більше радикалів знаходиться на поверхні), тим активніше йде процес. Місця порушень кристалічної структури твердої речовини уловлюють мігруючі електрони, де вони локалізуються, отже зі збільшенням дефектів структури (тріщин, розривів і т.п.) активність матеріалу зростає.

Деревне вугілля, наприклад, здатне поглинати у значній мірі повітря й різні гази; при цьому з повітря першим поглинається кисень. Якщо з вугілля, отриманого термічною обробкою деревини в закритій посудині, утворити відразу після остигання порошок і помістити його у відкриту посудину, то можна помітити, що температура вугілля починає поступово підвищуватися і приблизно через 36 годин над посудиною з вугіллям з'явиться полум'я. При цьому одержання вугілля без доступу повітря сприяє значному поглинанню кисню після його виймання з реторти, а подрібнення – збільшує поверхню контакту.

Кількість теплоти, що виділяється у процесі адсорбції, може бути оцінена за формулою Трунова:

$$Q_{\text{адс}} = A T_{\text{кип}}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

де $Q_{\text{адс}}$ – теплота адсорбції, Дж·моль⁻¹;

A – константа, що залежить від виду адсорбенту (наприклад, для активованого вугілля $A = 218 \cdot 10^4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

$T_{\text{кип}}$ – температура кипіння речовини, що адсорбується.

Первинне самонагрівання вугілля за рахунок адсорбції повітря і пари води на поверхні вугілля носить загальний характер по всьому штабелю, однак у поверхневому шарі товщиною 30–50 см за рахунок великої інтенсивності тепловіддачі підвищення температури не відбувається. У глибині штабеля тепло, що виділяється, не встигає розсіюватися в навколишній простір, відбувається дуже повіль-

не зростання температури до 60 °С. На цьому етапі процес самонагрівання може бути припинений провітрюванням штабеля. Самонагрівання, у міру підвищення температури, набуває гніздового характеру і, починаючи з 60 °С, різко прискорюється. Тому цю температуру вугілля прийнято вважати критичною.

Отже, первинний імпульс тепловиділення за рахунок протікання фізичного процесу адсорбції зумовлює виникнення подальших хімічних процесів окиснення, які призведуть до подальшого самонагрівання матеріалу.

Процес окиснення органічної речовини вуглевмісних викопних порід є надзвичайно складним, що зумовлено гетерогенністю хімічної реакції між газом і твердим тілом та складністю структури вугілля. Частина поверхні, на якій відбувається хімічна взаємодія, називається реакційною поверхнею. Мікроскопічні дослідження показують, що по краях часток вугілля, а також у тріщинах і доступних кисню порах розвивається зона окиснення. Молекули кисню проникають через пори вглибину часток вугілля. Ширина зони окиснення залежить від структури вугілля, ступеня його метаморфізму, пористості й реакційної здатності до окиснення (хімічної активності).

Адсорбований кисень може дисоціювати на атоми з утворенням мігруючих вільних радикалів, які взаємодіють між собою чи з атомами твердого матеріалу, що мають “слабкі” зв’язки. Хімічне зв’язування адсорбованих компонентів із поверхнею матеріалу називають *хемосорбцією*. Відповідно до ланцюгової теорії окиснення високомолекулярних органічних речовин, первинними проміжними продуктами такої реакції є перекісні радикали, які здатні вступати в реакцію з утворенням нових радикалів за значно меншої енергії розриву зв’язків, ніж це потрібно при прямих реакціях окиснення (докладніше дивись гл. 2, § 2.2). Вільні радикали легше вступають у реакцію з валентно-насиченими молекулами, причому в цьому випадку вільні валентні зв’язки не зникають і один із продуктів реакції буде радикалом, здатним вступати у подальші реакції з насиченою молекулою. Отже, внаслідок первинного окиснення вугілля, що зумовлено взаємодією кисню з активними групами палива, *утворюються пероксиди*. За умов акумуляції тепла вугілля при цьому саморозігрівається до 120 – 140 °С. Число реакційноздатних груп зменшується зі зростанням ступеня метаморфізму палива.

За низьких температур комплекси “вугілля-кисень” відносно стабільні, але за підвищених температур (більше 150 °С) відбувається їх розкладання з утворенням карбонізованого (вуглецевого) залишку і виділенням газоподібних продуктів – окису і двоокису карбону та води.

За підвищення температури в масі вугілля відбувається посилене окиснення летючих продуктів розкладання, що спричиняє додаткове виділення теплоти і прискорення процесу самонагрівання. Температура в осередку підіймається до 200-210 °С.

Паралельно окисненню летючих компонентів виникає також окиснення карбонізованого залишку, що призводить до подальшого самонагрівання осередку до 450 °С. За такої температури швидкість реакцій окиснення різко збільшується і процес самонагрівання переходить у самозаймання. При цьому виникає гетерогенне горіння твердого карбонізованого залишку.

Маса вугілля, реагуючи з киснем і генеруючи теплоту реакції в об’ємі, буде мати в кожній точці об’єму різну температуру, оскільки умови тепловідведення є різними. У тій частини скупчення палива, де відведення теплоти в навколишнє середовище є найбільш ускладненим, температура матеріалу буде найбільш високою. Ця частина об’єму буде “гарячою точкою”, або осередком самозаймання. Якщо у штабелі є осередки самозаймання, то надалі відбувається поширення горіння по всьому скупченню матеріалу. Проте визначальною для процесу самозаймання є стадія низькотемпературного окиснення – від температури навколишнього середовища до так званої критичної температури, за якої самонагрівання вугілля різко прискорюється і переходить у самозаймання.

7.5.2 Математична модель самозаймання вугілля*

Самозаймання вугілля можна розглядати як сукупність трьох процесів, що протікають одночасно:

- поглинання на поверхні вугільних зерен кисню шляхом фізичної й хімічної сорбції (адсорбції і хемосорбції), що супроводжується хімічною реакцією між матеріалом вугіллям і киснем;
- тепловиділення і перенесення тепла за рахунок дифузії й конвекції;

* для поглибленого вивчення

• газообмін у пористому середовищі, зумовлений дифузією і градієнтом газового тиску.

Відповідно до теорії Ленгмюра, швидкість адсорбції газу визначається швидкістю конденсації його молекул на поверхні адсорбенту і швидкістю їх випаровування. Швидкість випаровування молекул газу є пропорційною частці зайнятої поверхні A . Швидкість конденсації молекул газу є пропорційною частці вільної поверхні адсорбенту $(1 - A)$ і відносному парціальному тиску адсорбативу P . За час $d\tau$ в об'ємі вугілля dV за рахунок адсорбції сконденсується об'єм газу dV_1 і за рахунок десорбції випарується dV_2 газу [47]:

$$dV_1 = k_k v_a P(1 - A)dVd\tau, \quad (7.16)$$

$$-dV_2 = k_b v_a A dVd\tau, \quad (7.17)$$

де v_a – питомий об'єм кисню, адсорбованого вугіллям при граничному насиченні (гранична кількість адсорбату в моношарі на поверхні вугілля);

k_k, k_b – константи швидкості конденсації та випаровування молекул кисню;

P – відносний парціальний тиск газу в точці у момент часу τ ;

A – частка поверхні вугілля, зайнята адсорбованим киснем.

У результаті об'єм адсорбованого газу зміниться на величину:

$$dV_3 = v_a \frac{\partial A}{\partial \tau} dVd\tau. \quad (7.18)$$

Оскільки $dV_1 + dV_2 = dV_3$, то після підстановки їх значень одержимо *рівняння кінетики фізичної адсорбції*:

$$k_k P(1 - A) - k_b A = \frac{\partial A}{\partial \tau}. \quad (7.19)$$

Припустимо, що хімічна реакція адсорбованого газу з матеріалом вугілля йде біля зовнішньої поверхні часток і швидкість реакції є пропорційною концентрації кисню в порах матеріалу. Швидкість хімічної сорбції визначається швидкістю зв'язування газу вугіллям і швидкістю руйнування (хімічного перетворення) утвореного ком-

плексу на поверхні вугілля. На поверхні, зайнятій адсорбованим газом, хімічна сорбція не відбувається. Тоді за час $d\tau$ в об'ємі вугілля dV буде поглинено газу:

$$dV_4 = k_y v_x S \varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{акт\ y}}{RT}} dV d\tau, \quad (7.20)$$

де k_y – константа швидкості утворення комплексу “кисень-вугілля”;
 v_x – питомий об'єм кисню, хемосорбованого вугіллям при граничному насиченні;

S – питома реагуюча поверхня вугілля, зайнята хімічно адсорбованим киснем;

φ_{O_2} – концентрація кисню в окислювальному середовищі;

$E_{акт\ y}$ – енергія активації утворення комплексу “кисень - вугілля”;

R – універсальна газова стала;

T – температура реакції.

За рахунок руйнування комплексу кількість адсорбованого газу зменшиться на величину:

$$dV_5 = k_p v_x (S_0 - S) e^{-\frac{E_{акт\ p}}{RT}} dV d\tau, \quad (7.21)$$

де k_p – константа швидкості руйнування комплексу “кисень – вугілля”;

$E_{акт\ p}$ – енергія активації руйнування комплексу;

S_0 – питома поверхня скупчення, що залежить від ступеня подрібнення вугілля.

У результаті цього кількість адсорбованого вугіллям газу становитиме:

$$dV_6 = v_x \frac{\partial S}{\partial \tau} dV d\tau. \quad (7.22)$$

Оскільки $dV_4 + dV_5 = dV_6$, то після підстановки їх значень одержимо рівняння кінетики хімічної сорбції газу вугіллям:

$$-k_y S \varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{акт_y}}{RT}} + k_p (S_0 - S) e^{-\frac{E_{акт_p}}{RT}} = \frac{\partial S}{\partial \tau}. \quad (7.23)$$

Приплив газу в об'єм вугілля dV_7 за час $d\tau$ за рахунок дифузії й конвекції, виходячи із законів Фіка і Дарсі, визначається виразом:

$$dV_7 = k_m \nabla^2 P dV d\tau, \quad (7.24)$$

де k_m – константа швидкості масопереносу;

$\nabla^2 P$ – швидкість зміни парціального тиску кисню у просторі.

За цей же час $d\tau$ в об'ємі dV буде поглинено адсорбцією dV_3 і хемосорбцією dV_4 газу, внаслідок чого об'єм газу в породах вугілля зміниться на величину:

$$dV_8 = \Pi \frac{\partial P}{\partial \tau} dV d\tau, \quad (7.25)$$

де Π – пористість вугілля.

Оскільки $dV_7 - dV_3 - dV_4 = dV_8$, після підстановки їх значень одержимо *рівняння газового балансу в порах вугілля*:

$$k_m \nabla^2 P - v_a \frac{\partial A}{\partial \tau} - k_y v_x S \varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{акт_y}}{RT}} = \Pi \frac{\partial P}{\partial \tau}. \quad (7.26)$$

Отримане рівняння описує залежність поглинання газу від активності процесу адсорбції, хемосорбції, пористості вугілля та відносного парціального тиску газів.

Під час хемосорбції кисень повітря починає вступати в хімічну реакцію окиснення з матеріалом вугілля. За час $d\tau$ в елементарному об'ємі dV вугілля за рахунок окиснення буде поглинуто кисню:

$$dV_9 = k_o S \varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} dV d\tau, \quad (7.27)$$

де k_o – кінетична константа швидкості окиснення, яка не залежить від концентрації кисню і залежить від природи матеріалу, що

окислюється, ступеня подрібнення, часу його контакту з повітрям, температури і деяких інших факторів;

T – абсолютна температура у точці з координатами x, y, z у момент часу τ ;

$E_{\text{акт}}$ – енергія активації процесу окиснення, що залежить від дифузійної характеристики вугілля.

За цей же час повітрям, що рухається, буде принесено кисню:

$$dV_{10} = -w_{\text{пов}} \rho_{\text{пов}} \frac{\partial \varphi_{\text{O}_2}}{\partial x} dV d\tau, \quad (7.28)$$

де $w_{\text{пов}}$ – швидкість руху повітря у скупченні вугілля;

$\rho_{\text{пов}}$ – густина повітряного потоку.

Об'єм кисню у скупченні зміниться на величину:

$$dV_{11} = \rho_{\text{O}_2} \Pi \frac{\partial \varphi_{\text{O}_2}}{\partial \tau} dV d\tau. \quad (7.29)$$

Оскільки $-dV_9 + dV_{10} = dV_{11}$, то при підстановці їх значень одержимо *рівняння концентрації кисню у скупченні вугілля*:

$$-k_0 S \varphi_{\text{O}_2} e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} - \rho_{\text{пов}} w_{\text{пов}} \frac{\partial \varphi_{\text{O}_2}}{\partial x} = \rho_{\text{O}_2} \Pi \frac{\partial \varphi_{\text{O}_2}}{\partial \tau}. \quad (7.30)$$

Однак хімічні основи самозаймання вугілля окремо від інших являють собою необхідні, але не достатні умови для виникнення самонагрівання вугілля. Поряд із хімічною реакцією окиснення, у скупченні вугілля проходять і фізичні процеси, які також впливають на процес самозаймання. Самонагрівання вугілля у скупченні відбувається внаслідок акумуляції тепла, що виділяється при окисненні. Для математичного опису процесу самозаймання до рівняння кінетики адсорбції необхідно приєднати рівняння теплового балансу і конвективного припливу кисню всередину матеріалу.

Додатна частина балансу складається з генерації теплоти за рахунок окиснення. Ця теплота витрачається на нагрівання матеріалу і повітря, що рухається крізь нього, а також на нагрівання навколишнього середовища. Крім того, в окремих випадках можуть бути

й інші види тепловтрат, наприклад, випаровування вологи, тепло-віддача з відкритих поверхонь тощо.

Генерація теплоти є пропорційною швидкості сорбції кисню, його концентрації у повітрі та питомій теплоті сорбції. Оскільки швидкість сорбції кисню та питому теплоту сорбції визначають для 1 г матеріалу, що окислюється, а теплові співвідношення відносяться до одиниці його об'єму, то до розрахунку входить об'ємна вага скупчення матеріалу.

Внаслідок окиснення вугілля в об'єм dV за час dt виділиться теплота:

$$q_1 = QSk_o\varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}} dV, \quad (7.31)$$

де Q – питома теплота окиснення матеріалу вугілля.

За цей же час повітрям за рахунок конвекції буде винесена певна кількість теплоти:

$$q_2 = -c_{пов}\rho_{пов}w_{пов} \frac{\partial T}{\partial x} dV, \quad (7.32)$$

де $c_{пов}$ – питома теплоємність повітря;

$\rho_{пов}$ – густина повітря;

$w_{пов}$ – швидкість руху повітряного потоку;

$\frac{\partial T}{\partial x}$ – градієнт температури повітряного потоку.

Приплив повітря у скупчення матеріалу, що окислюється, впливає на дві статті теплового балансу: на генерацію теплоти, завдяки тому, що він збільшує концентрацію кисню, і на винесення теплоти повітряним потоком.

Об'ємна швидкість повітря у скупченні матеріалу дорівнює:

$$w_{пов} = -V \frac{\gamma_{вуг}}{\ln \frac{\varphi}{\varphi_o}} x, \quad (7.33)$$

де V – об'єм скупчення вугілля;

$\gamma_{вуг}$ – насипна густина вугілля;

x – довжина шляху повітря у скупченні;
 φ – концентрація кисню у повітрі у скупченні вугілля;
 φ_0 – концентрація кисню у вхідному потоці повітря.

За рахунок теплопровідності від осередку тепловиділення віддається тепло:

$$q_3 = \lambda \nabla^2 T dV, \quad (7.34)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності вугілля;
 $\nabla^2 T$ – швидкість зміни температури у просторі.
 У результаті цього тепловміст в об'ємі dV зміниться на величину:

$$q_4 = c_{\text{вуг}} \gamma_{\text{вуг}} \frac{\partial T}{\partial \tau} dV, \quad (7.35)$$

де $c_{\text{вуг}}$ – питома теплоємність вугілля.

Таким чином, тепловий баланс у скупченні матеріалу, що самонагрівається, можна записати у вигляді рівняння:

$$q_1 + q_2 + q_3 = q_4. \quad (7.36)$$

Після підстановки цих значень одержимо рівняння *теплого балансу* для скупчення вугілля, у якому виконуються умови виникнення самозаймання:

$$Qk_0 S \varphi_{O_2} e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} - c_{\text{пов}} \rho_{\text{пов}} W_{\text{пов}} \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda \nabla^2 T = c_{\text{вуг}} \gamma_{\text{вуг}} \frac{\partial T}{\partial \tau}. \quad (7.37)$$

Оскільки система рівнянь кінетики адсорбції, хімічної сорбції та газового балансу описує процес у кожній частці вугілля, то для умов у скупченні необхідно розглянути їх сумарний ефект. Тоді процес самозаймання можна описати системою диференціальних рівнянь (7.26), (7.30), (7.37).

Система цих рівнянь враховує всі основні процеси, які відбуваються у скупченні вугілля, що окислюється, і може бути використана при визначенні небезпеки самозаймання певних шарів вугілля і

розробці заходів щодо попередження самозаймання в умовах промислового зберігання вугілля і вуглевмісних порід. Аналітично встановлено величину критичної товщини скупчення вугілля, що можна виразити рівнянням:

$$h_{кр} = \sqrt{(T_{кр} - T_o) \frac{2\lambda}{Q\varphi_{O_2} k_c \gamma_{вуг}}}, \text{ м}, \quad (7.38)$$

де $T_{кр}$ – критична температура для даного виду вугілля;
 T_o – температура повітря в місці контакту з поверхнею вугілля;
 Q – теплота хемосорбції кисню вугіллям;
 k_c – константа сорбції кисню вугіллям;
 Отже, критична товщина скупчення вугілля залежить від виду вугілля, його теплофізичних властивостей та концентрації кисню в повітрі.

7.5.3 Чинники, що впливають на процес фізичного самозаймання

Різноманітність характеру вугілля, його властивостей, велике розходження в петрографічному складі створюють значні труднощі у визначенні схильності того чи іншого виду вугілля до самозаймання; тому при оцінці пожежної небезпеки вугілля (ризикун виникнення самозаймання) необхідно враховувати сукупність хімічних та фізичних властивостей вугілля, що впливають на швидкість та ступінь окиснення.

На швидкість самонагрівання вугілля, а отже на пожежну безпеку вугілля впливають такі чинники:

хімічні:

- вид вугілля (ступінь метаморфізму), що зумовлює його адсорбційну здатність і схильність матеріалу до окиснення киснем повітря за низьких температур;
- наявність сірчистих сполук у вкопному вугіллі (сірчистого і залізного колчедану);

фізичні:

- приплив повітря до матеріалу, що окислюється (визначається щільністю укладання, мірою дисперсності, пористістю вугільного матеріалу й наявністю повітряних каналів у вугільних купках);

- теплообмін між скупченням матеріалу, що окислюється, і навколишнім середовищем;
- температура, за якої зберігається вугілля;
- вологість вугілля.

Розглянемо докладніше вплив цих факторів на можливість виникнення самозаймання твердого палива.

Хімічна активність вугілля відносно кисню за низьких температур (схильність до низькотемпературного окиснення) залежить від *ступеня метаморфізму* палива. Найбільш схильними до фізичного самозаймання є буре вугілля, малометаморфізоване кам'яне вугілля, а також активоване вугілля. Активоване вугілля спеціально застосовують для поглинання пари і газів у технологічних повітроочисних установках, кондиціонерах і системах життєзабезпечення деяких об'єктів. У відношенні кам'яного вугілля можна відзначити, що більш молоде і багате киснем вугілля – довгополум'яне і газове – окислюється швидше, ніж вугілля з меншим вмістом кисню і великим вмістом карбону (пісне й антрацит), однак навіть для останніх типів вугілля при неправильному їх зберіганні не виключена можливість самозаймання. Так, наприклад, критична температура для бурого вугілля дорівнює 50 °С, кам'яного вугілля – 60–65 °С, антрациту – 80–83 °С.

Різна стійкість до окиснення молодого і більш зрілого вугілля може бути пояснена його різною структурою. Під час окиснення кисень у першу чергу вступає у взаємодію з менш полімеризованою частиною вугільної маси. У більш зрілого вугілля процес вуглефікації пройшов значно глибше, і тому на першій стадії окиснення має місце не перетворення молекули завдяки полімеризації й поліконденсації під впливом кисню, а процес прямого окиснення, тобто зміни елементного складу.

Крім того, молоде вугілля під час нагрівання легше розкладається з утворенням газоподібних продуктів, ніж високометаморфізовані марки вугілля. Зі збільшенням *вмісту летючих компонентів* збільшується кількість теплоти, що утворюється під час окиснення газоподібних продуктів розкладання, а отже, температура самонагрівання вугілля знижується. При вмісті летючих більше за 12 % температура самонагрівання вугілля знижується до 130 °С. Цю температуру взято як граничний показник при класифікації вугілля за

схильністю до самозаймання. Згідно протипожежних правил по зберіганню вугілля на складах шахт і залізничних навантажувальних пунктах [48], все викопне вугілля за ступенем пожежної небезпеки поділяють на дві категорії:

– категорія А – небезпечне вугілля (схильне до самозаймання), що містить летючих сполук більше за 12 %, температура самонагрівання – менша за 130 °С;

– категорія Б – стійке вугілля (не схильне до самозаймання), вміст летючих сполук менше за 12 %, температура самонагрівання – більша за 130 °С.

До небезпечного вугілля категорії А відносять таке вугілля як буре, молоде кам'яне (газове і полум'яне). До стійкого вугілля відносять коксове, жирне, пісне вугілля й антрацит. Так, в антрациті вміст летючих сполук не перевищує 3–5 %, а температура самонагрівання більше за 160 °С.

Розроблено також більш докладну класифікацію вугілля за його пожежною небезпекою:

1-а група – стійке, не схильне до самозаймання (з температурою самонагрівання вище 170 °С): антрацит донецький, пісне вугілля марки Т.

2-а група – середньої стійкості (з температурою самонагрівання від 150 до 170 °С): антрацити деяких сортів, донецьке вугілля марки ОС, Ж, Д, Г.

3-я група – нестійке (з температурою самонагрівання нижче 150 °С): вугілля марки Д; артемівське буре вугілля.

4-а група – схильне до самозаймання (з температурою самонагрівання нижче 120 °С): буре вугілля західної України.

5-а група – особливо схильне до самозаймання (з температурою самонагрівання нижче 100 °С): деякі види бурого вугілля.

Вміст великої кількості *піриту* (пірофорного сульфід заліза) в паливі може сприяти протіканню процесу окиснення і самонагрівання вугілля. Проте необхідно пам'ятати, що яким би високим не був вміст піриту, якщо виключити можливість окиснення самої вугільної речовини, він не може викликати такого підвищення температури пального, що може призвести до його самозаймання.

Важливою властивістю вугілля є його *адсорбційна здатність*, бо хімічна взаємодія кисню з вугіллям (хемосорбція) йде після його

адсорбції. Адсорбційна здатність залежить від структури вугілля і зменшується зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля. Більш молоде вугілля, таке як буре, має найбільш пористу будову і тому – найбільшу адсорбційну здатність, що призводить до найбільш легкого самозаймання.

Зі збільшенням *дисперсності вугільних шматків* самозаймання виникає легше, оскільки різко збільшується питома площа контакту матеріалу з окисником, отже зростає інтенсивність тепловиділення й явище самозаймання виникає за більш низьких температур навколишнього середовища. При зберіганні вугілля відбувається його подрібнення у результаті розпаду великих шматків, що сприяє розкриттю нових неокиснених поверхонь і негативно впливає на стійкість вугілля при подальшому його зберіганні.

Зі збільшенням *пористості вугільного матеріалу* в ньому зростає частка повітря, поліпшується транспортування окисника в зону реакції, зменшуються теплоємність і теплопровідність матеріалу. Це сприяє більш інтенсивному самонагріванню, оскільки відведення тепла із зони реакції ускладнене (через малу теплопровідність повітря), а мала теплоємність сприяє швидкому нагріванню, навіть при слабкому тепловиділенні.

Важливе значення для виникнення осередків самозаймання мають *потоки повітря* всередині штабеля. Приплив повітря у скупчення матеріалу, що окислюється, впливає на дві складові теплового балансу: на генерацію теплоти, внаслідок збільшення концентрації кисню на поверхні окиснення, і на винесення теплоти вихідним потоком повітрям. Зі збільшенням швидкості надходження повітря від нуля концентрація кисню у скупченні матеріалу спочатку збільшується швидко. Внаслідок цього генерація теплоти прискорюється більше, ніж інтенсивність винесення теплоти повітрям. Але із подальшим збільшенням швидкості надходження повітря концентрація кисню стає однаковою вздовж всього повітряного потоку і дорівнює його концентрації у вхідному повітрі. У цьому випадку швидкість окиснення і генерація теплоти досягають максимуму, який не може бути збільшений шляхом збільшення швидкості надходження повітря. Цей максимум залежить від температури: зі збільшенням температури максимальне тепловиділення відповідає більшим швидкостям надходження повітря. Отже, швидкість повітря перестає впли-

вати на додатну частину теплового балансу, й її потрібно враховувати тільки як складову тепловтрат за рахунок винесення теплоти з потоком повітря. Подальше збільшення швидкості повітря призведе тільки до збільшення інтенсивності тепловіддачі. Так, відомо, що грохочене вугілля у штабелях не самонагрівається. Це пояснюється тим, що воно є легкопроникним для повітря. Тому в таких штабелях природна циркуляція повітря є достатньою для виносу теплоти, що виділяється під час окиснення.

Виникнення руху повітряних потоків зумовлене різницею температур у штабелі й навколишньому середовищі, а також впливом вітру. Вплив вітру виявляється в тому, що осередки самозаймання виникають переважно з навітряної сторони на висоті 0,5–1 м від основи і на глибині 0,5 м від поверхні. У випадку, коли штабель є неоднорідним за щільністю і розмірами шматків, осередки самозаймання зароджуються в більш рихлих місцях.

Відведення теплоти від осередків самонагрівання залежить не тільки від інтенсивності руху повітряних потоків всередині штабеля і щільності його укладання, але і зумовлене *розмірами самого штабеля*, тобто питомою повернею тепловіддачі.

Зі збільшенням *щільності укладання* штабеля знижується небезпека самонагрівання і самозаймання дисперсних горючих речовин, через те що зменшується проникність матеріалу для повітря. До того ж збільшуються теплопровідність і теплоємність шару, тобто тепло “гарячої точки” буде інтенсивніше розсіюватися в об’ємі на нагрівання сусідніх шарів матеріалу. Тому критичні умови самозаймання створюються за більш високої температури навколишнього середовища.

За наявності невеликої кількості *вологи* самонагрівання кам’яного вугілля прискорюється, оскільки при адсорбції вологи вугіллям виділяється тепло. Крім того, наявність певної кількості води значно прискорює процес окиснення вугілля. Так, експериментальні дослідження показали, що при 30 °С 100 г сухого вугілля за 95 годин поглинуло 260–270 см³ кисню, тим часом як теж саме вугілля при вмісті 7 % вологи поглинає 400–440 см³ кисню. Однак підвищений вміст вологи у вугіллі може затримати самозаймання, тому що зі збільшенням ступеня вологості зростає витрата теплоти на випаровування вологи, що сповільнює самонагрівання матеріалу. Для підйому тем-

ператури вище 100 °С насамперед повинна випаруватися вода; при цьому випаровування 10 % вологи може забрати всю кількість теплоти, що виділяється при адсорбції кисню і його хемосорбції.

Самозаймання кам'яного вугілля більш активно протікає за підвищеної *температури навколишнього середовища*, через те що процес окиснення прискорюється, а інтенсивність тепловтрат зменшується. Вугілля, закладене у штабель у літню пору, окислюється значно швидше, ніж закладене у зимовий час. Однак не слід вважати, що за низьких температур окиснення не відбувається. Підвищення температури навколишнього середовища лише підсилює процес, що почався з моменту контакту вугілля з повітрям за будь-якої температури.

7.5.4 Заходи профілактики самозаймання вугілля

Одним із методів боротьби з пожежами на вугільних підприємствах є профілактичні заходи щодо попередження виникнення осередків самонагрівання вугілля. Можливість виникнення самонагрівання й самозаймання вугілля значною мірою залежить від умов його зберігання. В умовах ускладненої тепловіддачі процеси адсорбції та подальшого окиснення призводять до нагрівання вугілля до рівня, за якого відбувається загальне активне окиснення, що швидко доходить до займання вугілля. Таким чином, основними факторами, що зумовлюють можливість виникнення самозаймання є, з одного боку, активність вугілля відносно адсорбції та взаємодії з киснем, а, з іншого – умови теплообміну з навколишнім середовищем. За сучасною технологією зберігання твердого палива [48] попередження самозаймання кам'яного вугілля ґрунтується на придушенні й усуненні фізичних умов самозаймання, а саме – на запобіганні накопиченню теплоти й припливу повітря. Виходячи з цього, існує два напрями попередження процесу самозаймання: посилення відведення теплоти з осередків самонагрівання й ізоляція вугілля від впливу кисню із навколишнього середовища.

Запобігти підвищенню температури у штабелі можна шляхом забезпечення посиленої тепловіддачі від маси вугілля за рахунок закладення штабеля на мерзлий ґрунт (практикується в зимовий час), примусового вентилявання штабеля і регулювання розмірів штабеля (збільшення питомої поверхні тепловіддачі). Однак, внаслідок

великої різноманітності вугілля за схильністю його до самонагрівання і відсутності надійної та простої методики визначення цієї схильності, що встановлює розміри штабелів, це не завжди запобігає самозайманню. Крім того, на багатьох підприємствах немає можливості розмістити масу споживаного вугілля у штабелі необхідної висоти (часто – не вище за 1 м).

Оскільки тепловиділення відбувається за рахунок протікання процесів адсорбції й окиснення вугілля і для початку самонагрівання достатньо дуже слабкого припливу повітря, то для того щоб перешкодити тепловиділенню, необхідно забезпечити повну ізоляцію матеріалу, чого неможливо досягти у промислових умовах. Однак, навіть не дуже добра ізоляція перешкоджає переходу самонагрівання у самозаймання. На практиці зниження доступу повітря до поверхні вугілля досягається за рахунок його *пошарового укладання* у штабель шарами по 0,5–0,6 м з ущільненням кожного шару катками й покриття поверхні шаром дрібного вугілля. Крім того, майданчик під штабель повинен мати м'який ґрунт, оскільки на твердому настилі (асфальт, дошки та ін.) повітря легко проникає у штабель. Ці заходи дозволяють значно зменшити кількість пустот у штабелі й ускладнює проникнення в нього повітря, перешкоджає проникненню у штабель атмосферних опадів, які сприяють самозайманню вугілля.

Якщо вугілля є особливо схильним до самозаймання, то, крім ущільнення, рекомендують покривати штабель *захисними плівками*, що припиняють доступ повітря до поверхні вугілля. Як ізолюючі покриття, що перешкоджають фільтрації повітря, можуть застосовуватися різні еластичні покриття: штукатурні покриття, обмазка глиною із хлоридом кальцію, який попереджає розтріскування плівки через свою здатність зберігати вологу у глині, товщиною 0,05 м. Більш зручним для запобігання пожежам і самонагріванню вугілля у штабелях є застосування розчинів речовин-плівкоутворювачів: бензинового розчину гумового клею, мазуту, антраценового масла, бітумної мастики, полімеризованих ненасичених вуглеводнів (каучуку, їх галоїдпохідних, поліхлорвінілу), складних ефірів ненасичених кислот (висихаючих олій), полімеризованих альдегідів і кетонів (смола). Міцні еластичні плівки, що добре захищають вугілля у штабелях від окиснення, дають суміші 20 %-го латексу з рідким склом у співвідношенні 1:1 або 1:2.

Велика кількість плівкових матеріалів є відходами хімічних виробництв. Ці речовини утворюють міцні водо- і повітронепроникні плівки. Найбільш придатними для запобігання окисненню і збільшення стійкості вугілля до самозаймання є нафтові та кам'яновугільні масла або їх суміші з полімерами. Так, при обробці вугілля 1 % антраценового масла допустимий термін зберігання цього вугілля склав 120 днів, замість 70 без обмаслювання. Такі масла повинні мати велику теплоту випаровування, бути достатньо клейкими, щоб забезпечити на поверхні вугілля міцну адгезійну плівку, а також добре змочувати вугілля. Проте необхідно відзначити, що ізоляція вугілля від доступу повітря плівковими покриттями не зможе повністю забезпечити бажаний результат, оскільки через такі плівки кисень повітря також дифундує, і до того ж застосування масел значно здорожує вартість вугілля.

Більш перспективним є зниження хімічної активності вугілля за рахунок застосування речовин, які активно інгібують процеси окиснення вугілля, – *антипірогенів* [47, 49–51]. Досліджені антиоксиданти можна розділити на дві групи: неорганічні й органічні антипірогени. До неорганічних антипірогенів процесу окиснення вугілля відносять водні розчини солей амонію (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4Cl), хлоридів натрію NaCl калію KCl і кальцію CaCl_2 , карбонатів і бікарбонатів (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, перманганат калію KMnO_4 , рідке скло Na_2SiO_3 та ін. Досить ефективними антиоксидантами для деяких видів вугілля є відходи содового виробництва, що містять суміш хлориду і бікарбонату кальцію. Органічними антипірогенами можуть виступати різні азотовмісні сполуки, а саме N,N-бетанафтол-фенілдіамін, пірідін, нафтіламін, ароматичні аміни, анілін, фталева кислота, фурфурол, нафтенінова кислота, метиланілін, а також інгібітори фенольного типу: фенол і багатоатомні феноли (пірогалол, резорцин, гідрохінон), алкілфеноли. Вони застосовуються в лужних розчинах. Гальмуюча дія цих речовин зумовлена тим, що вони легко віддають атом водню, утворюючи при цьому малоактивний радикал. Однак дія цих інгібіторів є досить слабкою, вони можуть лише злегка сповільнити реакцію окиснення вугілля в результаті утворення нестійких радикалів.

§ 7.6 Мікробіологічне самозаймання

Мікробіологічне самозаймання – процес виникнення горіння внаслідок самонагрівання матеріалів під впливом тепловиділення при життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів, які розвиваються у вологому середовищі органічного матеріалу.

Схильними до мікробіологічного самозаймання є тверді горючі матеріали, які у своєму складі мають певну кількість вуглеводів, особливо зволожені, що служать живильним середовищем для мікроорганізмів, а також температуру самонагрівання не більше 80 °С, що є порогом життєдіяльності мікроорганізмів. До числа таких матеріалів відносяться продукти рослинного походження, а саме – сіно, солома, солод, шрот, макуха, бавовна-сирець, зерно і продукти його переробки, а також торф (рис. 7.4).



Рисунок 7.4. Наслідки мікробіологічного самозаймання

Відомо, що речовини, які мають у своєму складі крохмаль і білковину й містять достатню кількість води, легко піддаються процесу бродіння або гниття; при цьому виділяється теплота, що за звичайних умов частково передається зовнішньому повітрю, а частково витрачається на випаровування води. Але, якщо створені умови, за яких теплота не витрачається внаслідок малої теплопровідності й компактності маси, тоді температура може збільшитися до небезпечних меж, що іноді супроводжується виділенням диму й навіть появою полум'я.

Мікробіологічне самозаймання пов'язане з діяльністю дрібних комах. Вони у великих кількостях розмножуються у спресованих рослинних матеріалах, поїдають всі органічні компоненти, там же вмирають. У процесі своєї життєдіяльності мікроорганізми виділяють певну кількість теплоти, що накопичується усередині матеріалу. Найбільш характерним прикладом мікробіологічного самозаймання є самозаймання торішніх скірт сіна.

Нерідко самозаймання рослинної сировини, що зберігається в закритих технологічних апаратах, супроводжується вибухом. За статистичними даними щорічно у світі на складах зерна, фуражу, зерносушарнях та в кормоцехах, на млинах та елеваторах, у силосних баштах виникає від 400 до 500 вибухів. Аналіз пожеж і вибухів на підприємствах хлібопродуктової й комбікормової промисловості свідчить, що причиною майже 25 % всіх вибухів є самозаймання. Найбільш небезпечним видом обладнання є силоси елеваторів і бункери комбікормових заводів. Аварії в них призводять до самих складних і руйнівних пожеж та вибухів. Тільки за останні роки великі аварії, що супроводжувалися вибухами і пожежами внаслідок самозаймання рослинної сировини, сталися на елеваторах і комбікормових заводах Харківської, Сумської, Дніпропетровської та Одеської областей.

7.6.1 Механізм мікробіологічного самозаймання рослинної сировини

Самозаймання відбувається в товщі скупчення рослинного матеріалу, що тривало зберігається за певної вологості. У процесі самозаймання умовно можна виділити два основні етапи: самонагрівання та, власне, самозаймання і горіння рослинної сировини. Перший етап характеризується порівняно плавною зміною параметрів (температури, газового складу атмосфери та ін.) і протікає протягом значного проміжку часу. Початку ж другого етапу властивий високий динамізм фізичних та хімічних процесів і стрімка зміна параметрів. У процесі протікання цього виду самозаймання на різних його етапах за різних температур можуть відбуватися процеси, характерні для інших видів самозаймання.

Первинним імпульсом самонагрівання рослинних продуктів є тепловиділення при життєдіяльності рослинних клітин і мікроорга-

нізмів, які розвиваються у вологому середовищі органічного матеріалу. За умов, які сприяють накопиченню тепла (велике скупчення сировини), відбувається зростання температури (процес самонагрівання) рослинної сировини. Для мікробіологічного самозаймання характерним є те, що температура самонагрівання не перевищує значень температури навколишнього середовища.

Фізичною основою самонагрівання рослинної сировини є низька теплопровідність пористої та дисперсної органічної маси, внаслідок чого навіть при виникненні теплового імпульсу малої потужності тепловиділення перевищує тепловіддачу (розсіювання теплоти) до навколишнього середовища.

Фізіологічною основою процесу самонагрівання є поведінка рослинної сировини як складної біологічної системи із властивим їй обміном речовин та енергії: дихання усіх живих компонентів, ферментативна активність клітин, яка підвищується за збільшення вологості рослинної сировини.

Процес самонагрівання рослинної сировини можна умовно розділити на декілька етапів:

Перший етап – початкове зростання температури зумовлене тепловиділенням при *диханні рослинної сировини і життєдіяльності мікроорганізмів і грибків*.

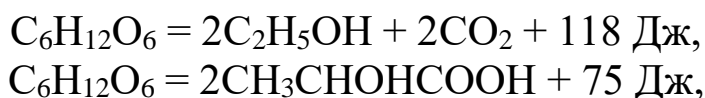
Рослинні клітини є біополімерами білків, нуклеїнових кислот, поліцукридів. Оболонка рослинної клітини складається із клітковини – целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$ – поліцукриду, який за вологості більше 14 % для зернових культур або від 6 до 8 % для олійних культур гідролізується до глюкози. Біологічне окиснення у клітинах рослин відбувається частіше всього шляхом дегідрогенізації.

Окиснення (дихання) може бути аеробним або анаеробним. При *аеробному* процесі окиснення рослинної сировини здійснюється молекулярним киснем повітря з утворенням кінцевих продуктів (води та діоксиду карбону):

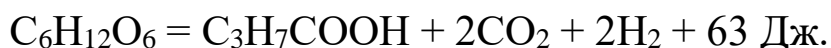


При *анаеробному* процесі дихання (бродинні) окиснення відбувається без витрачання кисню повітря, а кінцевим акцептором водню служать органічні та неорганічні сполуки. Для цього процесу є характерним значне сповільнення окислювально-гідролітичного ро-

зпадання ліпідних фракцій, виникає не тільки спиртове і молочно-кисле бродіння:



але й маслянокисле бродіння з перетворенням глюкози у масляну кислоту, водень та оксид карбону (IV):



Підвищена вологість насипу рослинної сировини ініціює процес дихання. Вивільнена у процесі дихання енергія не може бути безпосередньо використана клітиною. Частина енергії переводиться у доступну для клітини форму, а інша, більш значна, акумулюється у вигляді теплової енергії маси рослинної сировини, що зумовлює збільшення температури до 40 °С. Підвищення температури матеріалу за вологості, що перевищує критичне значення, сприяє утворенню плісняви, скупченню та розмноженню комах та мікробів, які, у свою чергу, виділяють побічні продукти свого харчування і дихання – тепло і вологу. Розвиток мікроорганізмів є настільки великим, що продукти розкладання органічних речовин утворюються у кількостях, що зумовлюють появу різких запахів бродіння, затхлості, плісняви і гнилизни.

Отже, у рослинній сировині за підвищених значень вологості, засміченості, олійності, температури (вище 35–40 °С) у результаті активізації мікробіологічних і біохімічних процесів відбувається інтенсифікація тепловиділення, зростає температура, підвищується вихід горючих газів. Мала тепло- і температуропровідність й висока сорбційна здатність насипу сприяють акумуляції теплоти й підвищенню хімічної активності біомаси, виникає осередок генерації теплоти. Причиною початку процесу самонагрівання можуть бути також зволоження якого-небудь локального об'єму рослинної сировини, утворення ділянок із підвищеною кількістю домішок, а отже й мікроорганізмів, сумісне зберігання різнорідних видів рослинної сировини, скупчення комах та кліщів.

Проте не всяке підвищення температури у масиві рослинної сировини слід розглядати як початок процесу, який призводить до займання. Експериментально встановлено, що утворення колонії

кліщів може призвести до локального підвищення температури рослинної сировини до 35–40 °С [55], тому що за цих температур вони втрачають свою фізіологічну активність, залишають зону нагрівання або гинуть. Якщо інші джерела теплоти відсутні, зростання температури припиняється, незважаючи на те, що область нагрівання може збільшуватися.

У процесі самонагрівання, зумовленому диханням клітин рослинної сировини, життєдіяльністю мікроорганізмів і грибків, за сприятливих для акумуляції теплоти умов температура може досягти 60–70 °С. За цієї температури мікроорганізми гинуть або залишають рослинну сировину, але вже починається розкладання пектинових, білкових та інших органічних сполук рослинної сировини з утворенням пористого вугілля.

Другий етап – *фізична і хімічна адсорбція* пари і повітря на поверхні пористого вугілля, що утворилося. Причому об'єм поглинутих газів є непорівнянно більшим за об'єм вугілля. Так, при 20 °С активоване вугілля може поглинути 7,3 об'єми H_2 або 337,8 об'єми SO_2 . Поглинена пара на поверхні вугілля з часом може конденсуватися. Процес поглинання газів і пари супроводжується виділенням теплоти адсорбції й конденсації, і, за умови низької тепловіддачі, температура в масі сировини підвищується до 100–130 °С. Причому внаслідок сильного згущення газів, з одного боку, виділяється теплота, а з іншого боку – підвищується їх здатність до реагування. Так, окисна здатність газоподібного кисню, поглиненого пористими тілами, зростає і проявляється за значно нижчих температур, ніж за звичайних умов.

Підвищення температури сприяє розкладанню нових сполук з утворенням газоподібних продуктів розкладання та нових порцій пористого вугілля. Процес самонагрівання в насипі рослинного матеріалу, як правило, протікає за умов нестачі кисню, підвищеної вологості й супроводжується виділенням горючих (H_2 , CO , CH_4 , альдегіди, кетони, спирти) і негорючих (CO_2 , оксиди азоту) газів і пари. Починається третій етап – *окиснення газоподібних вуглеводнів*, що виділилися, внаслідок чого виникає повторний процес самонагрівання за рахунок протікання екзотермічних реакцій окиснення, температура підіймається до 180–200 °С.

За температури більшої, ніж 200 °С, починає розкладатися клітковина, що входить до складу рослинних продуктів; при цьому

утворюється вугілля, яке за даних умов є схильним до інтенсивного окиснення. Отже, починається четвертий етап – *окиснення твердого карбонізованого залишку*, що утворився. Температура в осередку підвищується ще більше. За наявності розвиненої поверхні окиснення і доступу повітря утворюються мікроосередки гетерогенного горіння матеріалу. Починається процес самозаймання. Навколо окремих часток сировини утворюються осередки тління, які потім зливаються, утворюючи фронт горіння.

Здатність схильних до самозаймання матеріалів поширювати тління всередині своєї маси і поглинати продукти горіння створює особливу небезпеку виникнення пожежі від самозаймання. Небезпека полягає у тому, що не завжди можна своєчасно встановити початок пожежі. У найбільшій мірі вказані властивості є характерними для горючих волокнистих і дисперсних матеріалів.

Так, наприклад, у роботі [106] наведені результати великомасштабних експериментів з вивчення самозаймання сіна. Для їх проведення з трави люцерни вологістю 19–33 % за температури 20 °С була сформована купа сіна циліндричної форми діаметром 6,2 м і висотою 7,6 м. Через два тижні зберігання температура в ній досягла 62 °С. Ще через два тижні температура зросла до 100 °С і залишалася такою протягом трьох тижнів. На восьмому тижні температура знову стала збільшуватися, поки під кінець одинадцятого тижня не виросла до 128 °С. Через день після цього на бічній поверхні купи в точці, розташованій на висоті 2,1 м, став виділятися дим, а ще через два дні на відстані 2 м від цієї точки з'явилося полум'я. При цьому в експериментах з циліндричними зразками сіна діаметром 5,6 м і висотою 4 м із вмістом вологи 24–28 % самозаймання не спостерігалось. Таким чином, у розглянутому експерименті сіно самозайнялося приблизно через 80 днів після його закладання на зберігання.

Особливістю розвитку самозаймання рослинної сировини всередині технологічного обладнання, наприклад, зерна у сховищах силосного типу, є те, що осередок горіння ізольований шаром продукту, який має низьку теплопровідність. При виникненні самозаймання зовнішня частина скупчення матеріалу не зазнає значних змін зовнішнього вигляду. У внутрішній же частині відбувається обвуглювання і тління. Оскільки тління органічних матеріалів виникає на обвугленій поверхні, можна сказати, що проміжним продуктом розкладання цих матеріалів, що сприяє їх самозайман-

ню, є вугілля, що активно окислюється навіть за кімнатних температур. Цією властивістю вугілля пояснюється можливість самозаймання матеріалу і після припинення дії первинного імпульсу самонагрівання внаслідок життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів. Горючі пара й газу, що утворюються у процесі термічної деструкції й гідролізу рослинної сировини, накопичуються в порожнинах вигорілих мас, у вільному просторі технологічного обладнання. При доступі повітря в силос, наприклад, у процесі розвантаження тліючої сировини із силосу або при обваленні зводів обвугленого продукту, виникає можливість утворення горючої газоповітряної суміші, яка за наявності осередку горіння (наприклад, тліючих грудок продукту усередині насипу), може зайнятися і призвести до вибуху.

Процес мікробіологічного самозаймання є однією з можливих причин виникнення горіння під час зберігання і переробки торфу, а також на торф'яних полях.

Торф – це порода, що являє собою складну полідисперсну багатоконпонентну систему волокнистих і аморфних мас, що утворилися в результаті відмирання і неповного розкладання болотних рослин за умов підвищеного зволоження при нестачі кисню і вмісту не більше 50 % мінеральних компонентів на суху речовину.

Властивості торфу залежать від властивостей окремих інгредієнтів, співвідношення між ними, ступеня розкладання або дисперсності твердої частини. За складом вихідного рослинного матеріалу, умовами утворення й фізико-хімічними властивостями розрізняють три типи торфу: верховий; перехідний і низинний. Кожний тип торфу за вмістом у ньому деревних залишків поділяють на три підтипи: лісового підтипу з високим ступенем розкладання; болотного підтипу з мінімальним ступенем розкладання і торф лісотопяного підтипу, що займає проміжне положення.

Видобувають торф на торф'яних полях або фрезерним способом (пошарове фрезування торф'яного покладу з польовим сушінням і збиранням) або екскаваторним чи фрезформувальним способами (отримують торф у вигляді шматків певних розмірів).

Фрезерний торф – висушена торф'яна крихта, яку зберігають у вигляді навалу (насипаний бункерними збиральними машинами до бічного укусу штабеля) чи стосу (спресований і впакований у вигляді об'ємної фігури геометричної форми).

Грудковий торф являє собою сформовані й потім висушені шматки торфу циліндричної форми; використовується як паливо комунально-побутовими підприємствами й населенням.

Самозайманню торфу завжди передує більш-менш тривалий процес низькотемпературного окиснення й самонагрівання, швидкість якого визначається хімічною активністю торфу (зумовлена ботанічним складом, ступенем розкладання й фізико-хімічними властивостями матеріалу), умовами припливу повітря й можливістю віддачі теплоти у навколишнє середовище. Фрезерний торф є найбільш схильним до самозаймання через значно більшу питому поверхню окиснення і легшу газопроникність.

На початку процесу самозаймання повільно відбувається самонагрівання торфу. За перші 30–40 діб температура у штабелі торфу підвищується на 3–5 °С, за наступні 10–30 днів зростання температури прискорюється від 0,5 до 4,5 °С на добу і більше. Самонагрівання скупчень торфу за температур до 60–65 °С відбувається переважно внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, а також окиснення реакційноздатних продуктів, що утворюються в матеріалі за анаеробних умов. За температур, що перевищують 60 °С, торф протягом декількох днів перетворюється в напівкокс, здатний енергійно взаємодіяти з киснем повітря, тому подальше підвищення температури відбувається переважно в результаті окиснення торфу киснем, що і призводить до виникнення самозаймання.

У роботі, присвяченій експериментальному дослідженню самонагрівання і самозаймання торфу [107], відзначається, що в діапазоні температур 20–65 °С в торфі одночасно протікають біохімічні і хімічні екзотермічні процеси, але основна кількість теплоти виділяється за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів. При подальшому підвищенні температури поступово починає переважати хімічне окислення торфу, яке за температур більше 70–75 °С, стає єдиною причиною тепловиділення в системі.

За ступенем пожежної небезпеки торф поділяють на 3 категорії:

А – безпечний. Характеризується відсутністю або рідкою появою осередків самонагрівання протягом перших 3–4 місяців зберігання. Зростання температури в товщі матеріалу не перевищує 0,5 °С на добу. Температура самонагрівання є більшою, ніж 60 °С.

Б – середньонебезпечний. Характеризується появою 2–3 осередків самонагрівання протягом 3–4 місяців зберігання торфу в штабе-

лях. Зростання температури відбувається від 0,5 до 1,5 °С на добу. Температура самонагрівання лежить у межах від 40 °С до 60 °С.

В – небезпечний. Характеризується масовим розвитком осередків самозаймання. Температура зростає від 1,5 до 4,5 °С на добу. Температура самонагрівання є меншою, ніж 40 °С.

До небезпечної категорії відноситься торф, вироблений на полях першого року експлуатації, незалежно від ботанічного складу і ступеня розкладання, а також торф, добутий на полях, експлуатованих протягом декількох років, за умови, що в попередньому році у штабелях торфу на цих полях виникали окремі осередки самозаймання.

7.6.2 Фактори, що впливають на процес мікробіологічного самозаймання

Із вищесказаного можна зробити висновок, що процес самонагрівання і подальшого самозаймання рослинної сировини відбувається послідовно в результаті:

а) життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів (тепло ферментації й дихання);

б) фізичного та хімічного поглинання пористими продуктами розкладання сировини пари та газів (тепло адсорбції та хемосорбції);

в) реакцій окиснення горючих газів і твердого карбонізованого залишку.

Таким чином, мікробіологічному самозайманню сприяє:

- певна зволоженість матеріалу, без якої неможлива життєдіяльність мікроорганізмів;

- вид матеріалу, що зберігається; його легка займистість, якій сприяє значний вміст олійних культур;

- розвинена поверхня матеріалу, на якій відбувається процес адсорбції й хімічної взаємодії (хемосорбції);

- доступ повітря до поверхні, на якій відбувається швидка реакція окиснення;

- умови акумуляції теплоти, які визначаються співвідношенням об'єму скупчення матеріалу і площею тепловіддачі;

- температура навколишнього середовища.

Істотну роль при мікробіологічному самозайманні грає вологість матеріалу. Підвищена вологість сприяє активізації життєдіяльності бактерій і підвищенню тепловиділення. Так, при вологості сіна 14 % життєдіяльність бактерій уповільнена, при 17 % – вона збі-

льшується в 40 разів, а при 20 % – в 250 разів [25]. При вологості в 30–45 % небезпека виникнення самозаймання залежить тільки від умов тепловіддачі. Значення критичної вологості зерна, за якої стає неможливим розвиток плісняви і комах, залежить від його температури, тривалості періоду зберігання, виду рослинної сировини, якості зерна. Так, максимальна вологість зерна гречки, кукурудзи не повинна перевищувати 15 %, пшениці, ячменю – 14 %, соняшника – 10 %, насіння льону – 9 %. Проте зерно з підвищеною вологістю можна безпечно зберігати протягом певного часу за понижених температур.

Рослинні горючі матеріали, які змочені водою або водопінними вогнегасними складами під час охолодження осередку самонагрівання або горіння, не можна залишати на зберігання в силосах та бункерах більш ніж на три доби, оскільки можливий подальший вибух у результаті виділення водню при їх бродінні [25]. Так, експериментальні дослідження показали, що навіть за нормальної температури термофільні мікроорганізми сприяють виділенню водню в процесі зволоження і значного змочування водою цих матеріалів, що зумовлює можливість газових вибухів; наприклад, бавовняний шрот за цих умов виділяє водень до 33 % (об.), а трав'яне борошно і пшеничні висівки – 18,5 % (об.) і 21,0 % (об.) відповідно [108].

Чим більшим є вміст у матеріалі, що зберігається, олійстих культур, тим інтенсивніше буде відбуватися процес тепловиділення, через те що на процес дихання і життєдіяльності накладається процес окиснення ненасичених гліцеридів рослинного походження.

Інтенсивність окиснення торфу збільшується за вологості до 35–45 %. За більш високої вологості спостерігається гальмування процесу самонагрівання торфу через значні тепловтрати на нагрівання і випаровування води. Отже, якість сушіння рослинної сировини до зберігання має вирішальне значення.

Для попередження виникнення самозаймання рослинної сировини необхідно усунути умови, які сприяють окисненню матеріалу. Для цього необхідно зменшити поверхню окиснення й доступ повітря. Так, наприклад, для запобігання виникненню самозаймання торфу змінюють технологію його видобутку (замінюють фрезерний торф на гранульований), домагаються одержання фрезерного торфу однакового гранулометричного складу. Під час зберігання торфу

ущільнюють штабелі; застосовують інгібітори для гальмування процесу окиснення; ізолюють штабелі від атмосфери (покривають поверхню штабеля торф'яною крихтою або поліетиленовою плівкою). Крім того, під час зберігання штабелів торфу застосування асфальту, асфальтобетону й дерев'яних настилів для покриття площадок забороняється. Жорстка основа під насипом матеріалу зумовлює наявність повітряного простору і вільний доступ окисника до шматків торфу всередині штабеля.

Підвищена температура навколишнього середовища сприяє розвитку процесу самозаймання. З одного боку, підвищена температура середовища зумовлює зменшення інтенсивності тепловтрат від скупчення матеріалу, а з іншого – прискорення процесів дихання і життєдіяльності мікроорганізмів, які супроводжуються виділенням тепла. Так, температура підсушених шматків торфу в сонячні літні дні може підвищуватися до критичних значень – 30–45 °С, що зумовлює його активне окиснення і можливість виникнення за сприятливих умов процесу самонагрівання. Тому для запобігання самонагріванню торф збирають і укладають у штабелі у більш холодний нічний час або у ранкові години. При цьому час індукції подовжується на 10–20 діб. Саме через значний вплив підвищеної температури навколишнього середовища на процес самонагрівання забороняється розташовувати штабелі торфу над джерелами тепла (паропроводами, трубопроводами гарячої води, каналами нагрітого повітря тощо). Крім того, охолоджують торф шляхом його періодичного пошарового переміщення у штабелі.

Для запобігання виникненню умов акумуляції тепла у скупченні матеріалу необхідно регулювати співвідношення об'єму насипу матеріалу і площі тепловіддачі. Так, наприклад, для торфу висота штабелів не повинна перевищувати 3 м, довжина підстави – 80 м, ширина – 15 м. Між торцями штабелів улаштовують розриви для кускового торфу в 10 м, для фрезерного – 20 м.

Для запобігання самозайманню торфу на складі слід проводити систематичний контроль за температурою насипу шляхом установки в укусах штабелів контрольних залізних труб і термометрів. Для профілактики самозаймання торфу необхідно проводити першочергове вивантаження торфу, що самонагрівається, або ізолювати каравани сирого торфокрихтою, вологістю не менше за 65 % для припинення надходження повітря.

На підставі викладеного вище, аналізі процесів, що лежать в основі процесів самонагрівання різних матеріалів, стає зрозумілим, що всі види самозаймання мають виключно умовний розподіл. Для більшості горючих речовин процес самозаймання виглядає як сукупність фізичних, хімічних і мікробіологічних процесів, різняться тільки первинні теплові імпульси, які “запускають” інші процеси самонагрівання.

Приклади розв’язання задач

Задача 1. Визначити розрахунком схильність до самозаймання олії наступного складу:

тригліцерид ерукової кислоти $C_3H_5(C_{21}H_{41}COO)_3$ – 54 %;

тригліцерид лінольової кислоти $C_3H_5(C_{17}H_{31}COO)_3$ – 16 %;

тригліцерид пальмітинової кислоти $C_3H_5(C_{15}H_{31}COO)_3$ – 30 %.

Розв’язання

1. Визначаємо кількість ненасичених зв’язків у складі кожного гліцериду за формулою (7.8):

$$\text{- гліцерид ерукової кислоти } R_1 = C_{21}H_{41}: \quad Z_1 = 3 \cdot \frac{2 \cdot 21 + 1 - 41}{2} = 3;$$

$$\text{- гліцерид лінольової кислоти } R_2 = C_{17}H_{31}: \quad Z_2 = 3 \cdot \frac{2 \cdot 17 + 1 - 31}{2} = 6;$$

$$\text{- гліцерид пальмітинової кислоти } R_3 = C_{15}H_{31}: \quad Z_3 = 3 \cdot \frac{2 \cdot 15 + 1 - 31}{2} = 0.$$

2. Визначаємо молярну масу гліцеридів, що мають у своєму складі ненасичені зв’язки:

- гліцерид ерукової кислоти $C_3H_5(C_{21}H_{41}COO)_3$: $\mu_1 = 1052 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$;

- гліцерид лінольової кислоти $C_3H_5(C_{17}H_{31}COO)_3$: $\mu_2 = 878 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. Розраховуємо йодне число кожного ненасиченого гліцериду згідно (7.7):

$$J_{ч1} = \frac{100 \cdot 3 \cdot 254}{1052} = 72,4 \text{ г}; \quad J_{ч2} = \frac{100 \cdot 6 \cdot 254}{878} = 173,6 \text{ г}.$$

4. Розраховуємо йодне число олії з урахуванням масового вмісту кожного гліцериду:

$$J_{\text{ч сум}} = 72,4 \cdot 0,54 + 173,6 \cdot 0,16 = 66,9 \text{ г.}$$

Висновок: йодне число олії заданого складу дорівнює 66,9 г, що більше 50 г, отже олія схильна до самозаймання.

Задача 2. Під час сумісного транспортування реактивів стала розгерметизація ємності з гліцерином. Визначити можливість самозаймання тирси, що була використана для ущільнення ємності з гліцерином при транспортуванні у контейнері, просоченої 1 л гліцерину, за умови її контакту з 10 кг перманганату калію. Початкова температура системи дорівнює 0 °С.

Розв'язання

1. Розраховуємо маси початкових реагентів і продуктів реакції на підставі матеріального балансу реакції.

1.1. Складаємо рівняння реакції 1 моля гліцерину з перманганатом калію:



1.2. Розраховуємо масу перманганату калію, що вступає в реакцію з гліцерином, та масу продуктів, що утворюються в результаті цієї реакції.

Молярні маси реагуючих речовин та продуктів реакції, а також густину гліцерину визначаємо за довідником [53]:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{KMnO}_4} &= 158 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; & \mu_{\text{KOH}} &= 46,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; & \mu_{\text{MnO}} &= 70,9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \mu_{\text{CO}_2} &= 44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; & \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; & \mu_{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3} &= 92 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ \rho_{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3} &= 1260,4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}. \end{aligned}$$

Визначаємо масу 1 л гліцерину:

$$m_{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3} = 1260,4 \cdot 10^{-3} = 1,26 \text{ кг (1260,4 г)}.$$

Визначаємо масу KMnO_4 для протікання реакції у стехіометричному співвідношенні:

$$m_{\text{KMnO}_4} (\text{ст.}) = 158 \cdot 2,8 \cdot \frac{1260,4}{92} = 6058 \text{ г}$$

Визначаємо надлишкову масу перманганату калію, що не вступає в реакцію, але забирає на власне нагрівання частку теплоти хімічної реакції (вихідна маса KMnO_4 10 кг):

$$\mu_{\text{KMnO}_4}(\text{надл}) = 10000 - 6058 = 3942 \text{ г.}$$

Визначаємо масу продуктів реакції за умови її повного протікання:

$$m_{\text{KOH}} = 46,1 \frac{1260,4}{92} 2,8 = 1768 \text{ г,} \quad m_{\text{MnO}} = 70,9 \frac{1260,4}{92} 2,8 = 2719 \text{ г,}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 44 \cdot 3 \cdot \frac{1260,4}{92} = 1808 \text{ г,} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 2,6 \cdot \frac{1260,4}{92} = 640,9 \text{ г.}$$

2. Розраховуємо тепловий баланс реакції.

2.1. Розраховуємо сумарну кількість теплоти, що виділяється внаслідок реакції гліцерину з перманганатом калію. Стандартний тепловий ефект реакції розраховуємо за законом Гесса (4.7). Теплоти утворення реагентів та продуктів реакції визначаємо за довідником [53]:

$$Q_{xp} = \left| \begin{array}{l} n_{\text{KOH}} \Delta H_{f\text{KOH}}^{\circ} + n_{\text{MnO}} \Delta H_{f\text{MnO}}^{\circ} + n_{\text{CO}_2} \Delta H_{f\text{CO}_2}^{\circ} + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \\ - \left(n_{\text{KMnO}_4} \Delta H_{f\text{KMnO}_4}^{\circ} + n_{\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3} \Delta H_{f\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3}^{\circ} \right) \end{array} \right| =$$

$$= \left| \begin{array}{l} 2,8(-425,9) + 2,8(-384,9) + 3(-393,8) + 2,6(-285,8) \\ - 2,8(-813,4) - (-659,9) \end{array} \right| =$$

$$= 1257,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Загальний тепловий ефект реакції з урахуванням маси гліцерину, що бере участь у реакції:

$$Q_{\Sigma\text{xx}} = 1257,3 \frac{1260,4}{92} = 17225 \text{ кДж.}$$

2.2. Розраховуємо кількість теплоти, що витрачається на нагрівання продуктів реакції.

Із довідника [32] виписуємо теплофізичні характеристики вихідних речовин та продуктів реакції:

$$\begin{aligned} c_{p\text{KOH}} &= 1,3 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; & c_{p\text{MnO}} &= 0,63 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; \\ c_{p\text{KMnO}_4} &= 0,75 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; & c_{p\text{CO}_2} &= 0,84 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; \\ c_{p\text{H}_2\text{O}(\text{pid})} &= 4,19 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; & c_{p\text{H}_2\text{O}(\text{nap})} &= 2,2 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ K}^{-1}; \\ \Delta H_{\text{вип. H}_2\text{O}} &= 2258,4 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}. \end{aligned}$$

Вода, яка утворюється внаслідок реакції, нагріється від початкової температури до температури кипіння, після чого відбувається її випаровування. Пара води, як і інші негорючі продукти реакції, нагріється до температури зони горіння, отже:

$$\begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O}(\text{pid})} &= 0,64 \cdot (4,18 \cdot (100 - 0) + 2258,4) = 1713,5 \text{ кДж}; \\ Q_{\text{H}_2\text{O}(\text{nap})} &= 0,64 \cdot 2,2(t_{зр} - 100) = 1,41(t_{зр} - 100) \text{ кДж}; \\ Q_{\text{KOH}} &= 1,77 \cdot 1,3(t_{зр} - 0) = 2,3(t_{зр} - 0) \text{ кДж}; \\ Q_{\text{MnO}} &= 2,72 \cdot 0,63(t_{зр} - 0) = 1,7(t_{зр} - 0) \text{ кДж}; \\ Q_{\text{CO}_2} &= 1,81 \cdot 0,84(t_{зр} - 0) = 1,5(t_{зр} - 0) \text{ кДж}; \\ Q_{\text{KMnO}_4} &= 3,94 \cdot 0,75(t_{зр} - 0) = 2,95(t_{зр} - 0) \text{ кДж}. \end{aligned}$$

2.3. Розраховуємо тепловтрати від зони реакції у навколишнє середовище. Приймаємо, що ці тепловтрати відбуваються за рахунок конвективного теплообміну, на який витрачається 10 % від сумарної теплоти реакції: $Q_{\text{втр.}} = 0,1 \cdot 17225 = 1722,5 \text{ кДж}$.

3. Розраховуємо температуру зони реакції на підставі теплового балансу за кількістю тепла, що витрачається на нагрівання конденсованих негорючих продуктів реакції й негорючих газів:

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд. пр.}} + Q_{\text{газ. пр.}} &= Q_{\Sigma\text{xp}} - (Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{гг}} + Q_{\text{втр}}), \\ T_{зр} &= T_{\text{поч}} + \frac{Q_{\Sigma\text{xx}} - (Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{гг}} + Q_{\text{втр}})}{m_{\text{конд. пр.}} c_{p\text{конд. пр.}} + m_{\text{газ. пр.}} c_{p\text{газ. пр.}}} = \\ &= 273 + \frac{17225 - (1713,5 + 1722,5)}{1,41 + 2,3 + 1,7 + 1,5 + 2,95} = 1671 \text{ K}. \end{aligned}$$

Висновок: температура зони реакції є більшою, ніж температура самоспалахування гліцерину $T_{\text{сс}} = 673 \text{ K}$ та температура тління тирси $420\text{--}430 \text{ K}$; отже, під час реакції гліцерину з перман-

ганатом калію можливе самоспалахування пари гліцерину та займання тирси, просоченої гліцерином, за рахунок теплоти хімічної реакції.

Задача 3. Визначити критичну температуру середовища і час нагрівання до небезпечної температури добрива для теплиць у контейнері розміром 1,8x2,5x1,5 м.

Розв'язання

1. Розраховуємо питому поверхню тепловіддачі контейнера:

$$S_{\text{пит}} = 2 \left(\frac{1}{1,8} + \frac{1}{2,5} + \frac{1}{1,5} \right) = 3,24.$$

2. Визначаємо константи емпіричних залежностей температури середовища, за якої виникає самозаймання, від питомої поверхні тепловіддачі та часу нагрівання добрива для теплиць за довідником [35]: $A_p = 2,078$; $n_p = 0,089$; $A_b = 2,356$; $n_b = 0,11$.

3. Розраховуємо критичну температуру середовища для добрива для теплиць, що зберігається у контейнері даних розмірів:

$$\lg t_{\text{сн}} = 2,078 + 0,089 \lg 3,24 = 2,123, \quad t_{\text{сн}} = 10^{2,123} = 133^\circ\text{C}$$

3. Розраховуємо час самонагрівання:

$$\lg \tau_{\text{інд}} = \frac{2,356 - 2,123}{0,11} = 2,11, \quad \tau_{\text{інд}} = 10^{2,11} = 129 \text{ годин.}$$

Висновок: теплове самозаймання добрива для теплиць у контейнері з даними розмірами станеться, якщо матеріал нагрівати протягом 129 годин за температури 133 °С.

Питання для самостійної перевірки знань

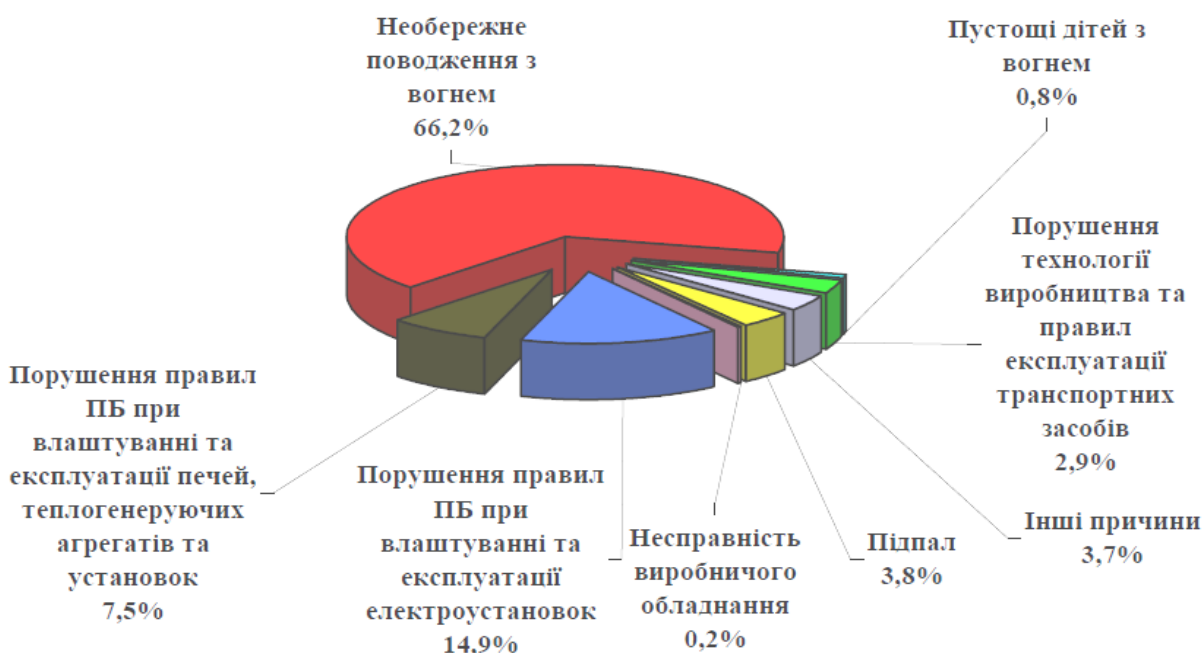
1. У чому полягає сутність процесу самозаймання?
2. Які існують види самозаймання?
3. Чим відрізняються процеси самозаймання і самоспалахування?
4. Які умови необхідні для виникнення самозаймання?

5. Які фактори впливають на період індукції і температуру самонагрівання матеріалу?
6. Як відбувається самозаймання речовин і матеріалів при контакті з киснем повітря?
7. Як відбувається самозаймання речовин і матеріалів при контакті з водою?
8. Як відбувається самозаймання речовин і матеріалів при контакті з хімічними окисниками?
9. Як відбувається та як запобігають самозайманню пірофорних сульфідів заліза?
10. Як відбувається самозаймання олій рослинного походження? Які умови сприяють самозайманню олій та промаслених матеріалів?
11. У чому полягає сутність йодометричного методу визначення схильності олії до самозаймання?
12. Які умови необхідні для виникнення теплового самозаймання?
13. Як визначають параметри небезпеки теплового самозаймання?
14. Який механізм фізичного самозаймання вугілля?
15. Які умови впливають на процес фізичного самозаймання вугілля?
16. Які застосовують заходи для профілактики самозаймання вугілля?
17. Який механізм мікробіологічного самозаймання рослинної сировини?
18. Які чинники впливають на процес мікробіологічного самозаймання?
19. Які розрізняють категорії пожежної небезпеки торфу?
20. Які існують методи запобігання мікробіологічного самозаймання?

ГЛАВА 8. ВИМУШЕНЕ ЗАПАЛЮВАННЯ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

Літературні джерела: 1, 3, 4, 8, 12, 18, 20, 21, 25, 29, 31, 33-35, 41, 53, 63-65, 69-76, 82-84, 87, 88, 90, 95-103.

Вище було розглянуто процеси самоспалахування і самозаймання горючих систем як можливі шляхи ініціації процесу горіння. Вказані процеси можуть стати причиною появи горіння в горючих системах і, таким чином, причиною виникнення пожеж. Але аналіз статистичних даних [82] говорить, що на практиці найбільш частим шляхом виникнення процесів горіння є не самоспалахування або самозаймання, а вимушене запалювання горючих сумішей, речовин і матеріалів. Дані про основні причини виникнення пожеж на Україні за останні роки наведено на діаграмі.



Розглянемо, в яких випадках різноманітні теплові імпульси, наприклад, відкрите полум'я, нагріті під час експлуатації поверхні технологічного обладнання, іскри з топок, фрикційні іскри двигунів, різні прояви електричної енергії, здатні ініціювати горіння. Оцінка критичних параметрів джерел запалювання необхідна для забезпечення пожежо- і вибухобезпечних умов праці, встановлення причин запалювання горючих речовин під час експертизи пожеж та вибухів.

§ 8.1 Поняття і сутність процесу запалювання

Вимушене запалювання – процес виникнення горіння внаслідок дії джерела запалювання на малу частку холодної горючої суміші.

На виробництві, в якому обертаються горючі речовини в атмосфері окисника (повітря), горюче середовище наявне постійно, отже, для попередження виникнення горіння необхідно виключити можливість виникнення саме джерела запалювання.

Джерело запалювання – це тіло, що горить, або розжарене тіло, а також електричний розряд, які мають енергію і температуру, достатні для запалювання (виникнення горіння) інших горючих речовин.

Залежно від походження джерела запалювання умовно поділяють на групи:

- теплові прояви електричної енергії;
- теплові прояви механічної енергії;
- теплові прояви ядерної енергії, енергія сонячних променів;
- теплові прояви хімічних реакцій (із цієї групи в самостійну групу виділені теплові прояви процесу горіння);
- відкрите полум'я, розжарені продукти горіння й нагріті ними поверхні.

За формою прояву джерела запалювання можуть бути у вигляді:

- розжарених тіл (розжарені частини виробничих апаратів, що виникають під час відмови систем охолодження, під час тертя в підшипниках, транспортних стрічках, розжарені частини електрообладнання під час перевантаження мережі, підвищення перехідних опорів електричних з'єднань, поверхні ламп розжарювання, механічні (фрикційні) іскри, краплі металу, що утворюються під час електрозварювальних робіт тощо);
- електричних розрядів (розряди атмосферної та статичної електрики, прямі удари блискавки, потужні електричні дуги при короткому замиканні або під час проведення електрозварювальних робіт);
- зони горіння (полум'я газових пальників, полум'я, що утворюється під час проведення газозварювальних або інших вогневих робіт, недопалки цигарок, розжарені продукти згоряння чи тіла, нагріті ними, із топок або двигунів внутрішнього згоряння);
- осередку екзотермічного окиснення (осередок самозаймання, що виникає внаслідок нагрівання речовин вище безпечної температури або під час контакту хімічно активних речовин, які реагують між собою з виділенням великої кількості теплоти);

- електромагнітного або радіаційного випромінювання (потік теплоти від відкритого полум'я, зони гетерогенного горіння або розжарених тіл за рахунок випромінювання або конвективних потоків).

Роль джерела запалювання зводиться до нагрівання невеликої частки горючої суміші до температури, за якої виникає саморозігрівання, що призводить до виникнення горіння. Подальше підпалювання нових порцій горючої суміші відбувається від самої високо-температурної зони горіння.

Під час проведення експертизи пожежі, особливо при визначенні ймовірних джерел запалювання, необхідно знати умови запалювання певних речовин тими або іншими тепловими проявами.

Принципово вимушене запалювання не відрізняється за своєю фізичною сутністю від самоспалахування, оскільки умови появи горіння залишаються однаковими: різке збільшення швидкості хімічної реакції окиснення $\frac{d\omega_{xp}}{dt} > 0$. Прискорення хімічного перетворення

можна пояснити виходячи із теплової та ланцюгової природи реакції горіння. За теорією теплового вибуху прискорення хімічного перетворення відбувається внаслідок перевищення швидкості тепловиділення екзотермічної реакції окиснення $q(+)$ над швидкістю тепловіддачі від зони реакції $q(-)$ при досягненні критичної температури; за теорією ланцюгових реакцій – внаслідок перевищення швидкості утворення активних центрів у процесі розгалуження ланцюгів ω_f над швидкістю їх загибелі ω_g під час обриву ланцюгів (докладніше див. главу 2). Виконання цих умов означає, що внаслідок підвищення температури системи або концентрації каталізуючих активних центрів вище певного критичного значення відбудеться різке самоприскорення екзотермічної реакції взаємодії горючої речовини й окисника, що призводить до появи горіння в локальному об'ємі горючої суміші, прилеглої до джерела запалювання. Займання інших областей системи відбувається внаслідок поширення зони горіння.

Якщо розглянути співвідношення часу теплової релаксації системи (часу вирівнювання температури T) τ_T і часу протікання хімічної реакції (внаслідок чого температура системи збільшується) τ_{xp} , то можливі такі випадки:

1. За умови $\tau_T \approx \tau_{xp}$ підведене тепло встигає розподілитися по всьому об'єму, реакція ініціюється (прискорюється) одночасно в усіх точках, виникає самоспалахування (на практиці виникнення го-

ріння відбувається в області з найгіршими умовами тепловідведення: в центрі посудини або в області найбільшого накопичення теплоти, наприклад, у верхній частині посудини).

2. За умови $\tau_T \gg \tau_{xp}$ тепло не встигає розподілитися по всьому об'єму системи, виникає запалювання.

3. За умови $\tau_T \ll \tau_{xp}$ охолодження зони хімічної реакції відбувається з великою інтенсивністю, виникнення горіння не відбувається.

Запалювання має відмінності від самоспалахування, які полягають у наступному:

1. При самоспалахуванні вся суміш розігривається рівномірно й її температура поступово підвищується до температури самоспалахування. Внаслідок цього реакція окиснення виникає в усьому об'ємі відразу; з цієї причини процес переходу реакції окиснення в полум'яне горіння може виникнути в будь-якій точці суміші або по всій суміші одночасно. При вимушеному запалюванні процес нагрівання горючої суміші до критичної температури відбувається локально, тобто *горіння виникає в невеликому об'ємі, що примикає до джерела запалювання*. Вся інша маса реакційноздатної суміші залишається відносно холодною. У подальшому горіння поширюється із зони дії джерела запалювання на всю іншу суміш із певною швидкістю.

2. При самоспалахуванні тепловіддача з точки ініціювання горіння у бік іншої горючої суміші є незначною через мінімальну різницю температур, а основний перепад температур існує на межі "горюча суміш – навколишнє середовище". Отже, тепловтрати визначаються конвективною тепловіддачею від системи у навколишнє середовище. Під час вимушеного запалювання нагрівання відбувається тільки в невеликій частині об'єму горючої суміші, в той час як основна маса системи залишається відносно холодною, тому *тепловтрата* від об'єму, що реагує, відбувається в саму вихідну горючу суміш і *визначається теплопровідністю*. Інтенсивність тепловтрат визначають за формулою:

$$q(-) = -\lambda \frac{d^2T}{dx^2},$$

де $\frac{d^2T}{dx^2}$ – швидкість зміни температури газової суміші у просторі;

λ – коефіцієнт теплопровідності газової суміші.

3. При вимушеному запалюванні *інтенсивність тепловіддачі від зони реакції є більшою*, ніж при самоспалахуванні, що зумовлено великою питомою поверхнею тепловіддачі (нагрівається мала частина горючої суміші об'ємом $V_{гс}$) і значним перепадом температур внаслідок того, що вихідна система залишається холодною.

4. Для перевищення інтенсивності тепловиділення в невеликій частині системи, що реагує, об'ємом $V_{гс}$ над інтенсивністю тепловіддачі необхідно, щоб швидкість хімічної реакції окиснення була достатньо великою, бо $q(+)=V_{гс}Q_{н}\omega_{х.р}(T)$. Для цього потрібно, насамперед, збільшити температуру, до якої нагрівається частина вихідної горючої суміші. Критичною температурою, за якої швидкість екзотермічної хімічної реакції окиснення буде достатньо великою, є *температура запалювання*.

5. Через те що інтенсивність тепловіддачі при вимушеному запалюванні є більшою, ніж при самоспалахуванні, *температура запалювання горючої суміші завжди більша, ніж її температура самоспалахування*.

6. *Температура зони горіння*, що виникає при запалюванні, через високу інтенсивність тепловіддачі *буде нижчою*, ніж при самоспалахуванні.

7. При самоспалахуванні горюча система переважно є гомогенною, тобто пальне й окисник знаходяться в однаковому газоподібному стані. При вимушеному запалюванні горюча речовина може знаходитися як у газоподібному стані, так і у конденсованому (рідина чи твердий матеріал), тому *величина періоду індукції при вимушеному запалюванні* (час від початку дії теплового імпульсу до появи горіння) *залежить від агрегатного стану горючої речовини і потужності джерела запалювання*. Наприклад, за однакової потужності джерела запалювання найменший період індукції будуть мати горючі гази, а найбільший – тверді горючі матеріали, через те що, перш ніж виникне горіння, в твердому матеріалі повинні пройти певні фізико-хімічні перетворення – плавлення та випаровування чи розкладання. За зменшеної потужності джерела запалювання час необхідного впливу його на матеріал подовжується, а отже, період індукції збільшується.

8. Горіння, що виникає внаслідок самоспалахування, є гомогенним і кінетичним, а при вимушеному запалюванні *може виникати як полум'яне горіння, так і гетерогенне дифузійне* при впливі джерела

запалювання на деякі тверді горючі матеріали, які не утворюють внаслідок термічного розкладання достатньої кількості горючих газів.

Тепловий баланс, що характеризує критичний стан системи при вимушеному запалюванні, виражають рівністю між тепловиділенням у тій частині горючої системи, на яку діє джерело запалювання, і тепловіддачею від цієї частини системи у навколишню холодну горючу суміш:

$$q(+)=q(-);$$

$$V_{\text{гс}} Q_{\text{н}} \omega_{\text{хр}} = -\lambda \frac{d^2 T}{dx^2}.$$

Графічно різницю між критичними умовами вимушеного запалювання і самоспалахування системи відображено на рис. 8.1.

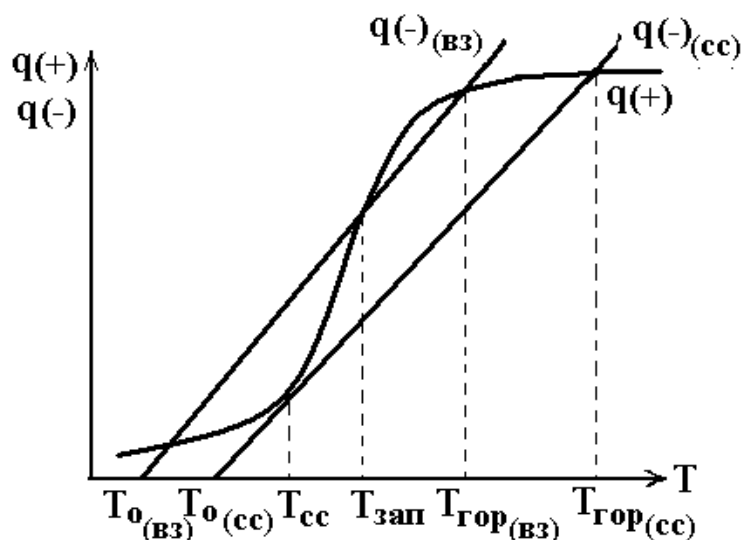


Рисунок 8.1 – Зміна інтенсивностей тепловиділення $q(+)$ і тепловіддачі $q(-)$ з температурою при вимушеному запалюванні та самоспалахуванні:

$q(-)_{\text{вз}}$ – інтенсивність тепловіддачі від зони реакції в холодну горючу суміш при вимушеному запалюванні; $q(-)_{\text{сс}}$ – інтенсивність тепловіддачі від горючої системи в навколишнє середовище при самоспалахуванні; $T_{\text{зап}}$ – температура вимушеного запалювання горючої суміші; $T_{\text{сс}}$ – температура самоспалахування горючої суміші; $T_{\text{гор(вз)}}$ – температура горіння при вимушеному запалюванні; $T_{\text{гор(сс)}}$ – температура горіння при самоспалахуванні

Практично зручним критерієм наявності або відсутності запалювання є факт поширення полум'я від місця дії джерела запалювання на весь об'єм системи. Тому чинники, що визначають крити-

чні умови у разі запалювання, пов'язані, з одного боку, із властивостями самого джерела, а, з іншого – з умовами поширення полум'я в газовій суміші, які, у свою чергу, визначаються видом горючої суміші та її фізичними параметрами.

Розглянемо механізм запалювання горючих сумішей деякими джерелами запалювання.

§ 8.2 Ініціювання горіння в холодному газі нагрітим тілом

Обладнання, яке використовують у вибухонебезпечних приміщеннях, може нагріватися при експлуатації й зумовлювати появу горіння. Горіння може виникнути за механізмом самоспалахування всередині нагрітого реактора, проте набагато частіше відбувається ініціювання горіння внаслідок підпалювання при контакті холодного в більшій частині горючого середовища з нагрітою поверхнею – розжарені поверхні обладнання стають джерелом запалювання. Умови виникнення прогресивного самоприскорення хімічної реакції і саморозігрівання горючої системи в останньому випадку є істотно іншими. Основні закономірності підпалювання на стінці у відсутності каталітичної реакції сформульовані Я.Б. Зельдовичем [12].

8.2.1 Стационарна теплова теорія запалювання

Для того щоб уявити собі механізм запалювання від розжареного тіла, розглянемо систему “холодний газ – нагріта стінка”.

Розглянемо розподіл температури в газовому середовищі з початковою температурою T_0 поблизу розжареного тіла з температурою T_s уздовж нормальній до площини стінки координати x (рис. 8.2). Не будемо враховувати при цьому дифузії реагуючих речовин, вважаючи, що їх концентрація є скрізь однаковою і дорівнює початковій. Прийmemo, що газ і нагріте тіло не рухаються. Припустимо, що поверхня тіла має дещо підвищену, у порівнянні з газом, температуру $T_s = T_1$.

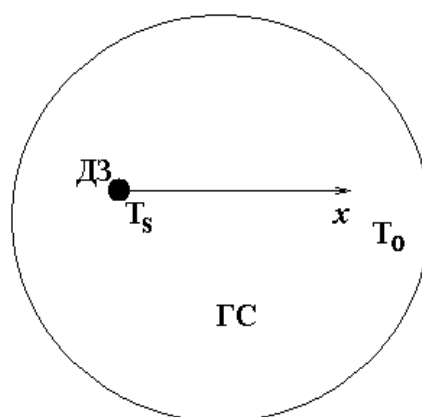


Рисунок 8.2 – Система “холодний газ із початковою температурою T_0 – нагріте тіло з температурою T_s ”

Пристінний шар газу почне розігріватися. Через великий градієнт температури в шарі газу, що стикається з розжареною поверхнею, температура, близька до температури поверхні, локалізується в дуже вузькому шарі газової суміші, а на певній відстані внаслідок інтенсивного відведення тепла теплопровідністю температура газу швидко знижується від T_1 до T_0 .

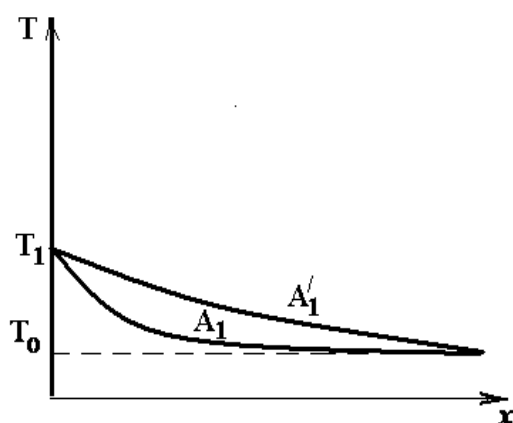


Рисунок 8.3 – Розподіл температури в газівому середовищі, прилеглому до нагрітої стінки з температурою T_1 , у напрямку нормалі до площини:
 T_1A_1 – в інертному середовищі;
 $T_1A'_1$ – у реакційноздатному середовищі

В інертному, не здатному до хімічної реакції окиснення, середовищі зміна температури газу зобразиться кривою T_1A_1 (рис. 8.3). Якщо ж середовище є реакційноздатним, то за підвищення температури в шарі горючої суміші, прилеглої до нагрітої поверхні тіла, почнуть протікати реакції окиснення, що йдуть із виділенням тепла. Внаслідок додаткового тепло-відділення розподіл температури можна зобразити у вигляді кривої $T_1A'_1$.

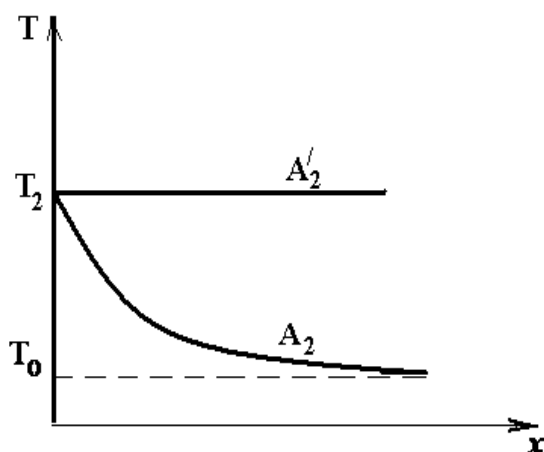


Рисунок 8.4 – Розподіл температури в газівому середовищі, прилеглому до нагрітої стінки з температурою T_2 , у напрямку нормалі до площини:
 T_2A_2 – в інертному середовищі;
 $T_2A'_2$ – у реакційноздатному середовищі

Підвищимо температуру тіла до більшої температури T_2 . В інертному середовищі при цьому розподіл температури буде подібним, але з більш різким спадом (крива T_2A_2 рис. 8.4). У вибуховому середовищі зі збільшенням температури збільшуються і швидкість реакції окиснення і, отже, інтенсивність виділення теплоти. Теплота реакції почне відводитися із зони, що примикає до нагрітої поверхні, у навколишній простір, заповнений вибуховим середовищем.

При цьому реакція біля поверхні є настільки інтенсивною, що тепловиділення компенсує тепловіддачу в холодну суміш. Внаслідок такого додаткового тепловиділення в деякому пристінному шарі горючої суміші температура не зменшиться, а залишиться рівною T_2 (крива $T_2A'_2$). Тепловіддача від стінки до газу припиняється.

Якщо ще підвищити температуру стінки до T_3 (рис. 8.5), то розподіл температури в негорючому середовищі буде подібним (крива T_3A_3). Суміш горючої речовини та окисника за температури T_3 у пристінному шарі почне реагувати з такою швидкістю, що інтенсивність виділення теплоти стане більшою, ніж інтенсивність, з якою теплота почне відводитися із зони, що примикає до нагрітої поверхні, у простір, заповнений вибуховим середовищем.

Внаслідок цього температура суміші підніметься вище за температуру поверхні T_3 і градієнт температури поміняє знак на протилежний (крива $T_3A'_3$). Стаціонарний стан у горючій системі за температури T_3 стає неможливим. Температура у газовому середовищі буде прогресивно зростати, доки не виникне запалювання. Нагріта поверхня з “постачальника” енергії перетвориться на поверхню, яка сприймає тепловиділення самої горючої суміші. З цього моменту вона бере участь у процесі запалювання тільки як теплоізолююча поверхня.

Необхідно відмітити, що температура T_3 повинна бути більшою, ніж температура самоспалахування. Хоча теплота хімічних реакцій за температури T_{cc} у прилеглому до розжареної поверхні шарі газової суміші виділяється, теплопередача від цієї частини до нагрітої стінки гальмує подальше значне збільшення температури суміші. Крім того, за підвищеної температури у шарі газу, прилеглому до нагрітої поверхні, відбувається помітне зменшення концентрації реагуючих речовин через протікання хімічної реакції. Отже, хімічна реакція у пристінному шарі за температури самоспалахування протікає, але поширення перетворення на весь об'єм у вигляді займання може

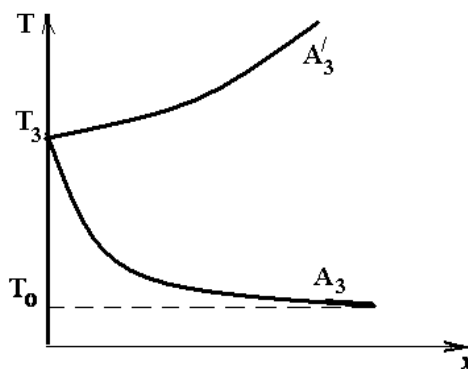


Рисунок 8.5 – Розподіл температури в газовому середовищі, прилеглому до нагрітої стінки з температурою T_3 , у напрямку нормалі до площини: T_3A_3 – в інертному середовищі; $T_3A'_3$ – у реакційноздатному середовищі

і не відбутися. Цей факт був відмічений ще у 1812 році Г. Деві під час дослідження процесу поширення полум'я в газах.

Таким чином, за температури стінки нагрітого тіла $T_s = T_2$ виконується критична умова запалювання, а така температура є критичною і називається температурою запалювання.

Температура запалювання – це найменша температура нагрітого тіла, за якої досягається рівновага між тепловиділенням хімічної реакції окиснення у пристінному шарі горючої суміші й тепловіддачею у навколишню холодну суміш.

За своїм значенням температура запалювання є аналогічною температурі самоспалахування у разі процесу самоспалахування. Проте необхідно пам'ятати, що при запалюванні температура поверхні розжареного тіла є значно вищою, ніж температура самоспалахування даної горючої суміші, через наявність тепловідведення від гарячої стінки в холодну суміш. З моменту, коли температура стінок стане рівною температурі запалювання, джерело більше не бере участі у процесі виникнення горіння, і тепер визначальними стають умови в шарі газу, який знаходиться в контакті з нагрітим тілом.

Визначимо критичні умови запалювання горючої суміші нагрітим тілом. Розглянемо нескінченну поверхню, що нагріта до температури T_s і контактує з реакційноздатною газовою сумішшю (рис. 8.6).

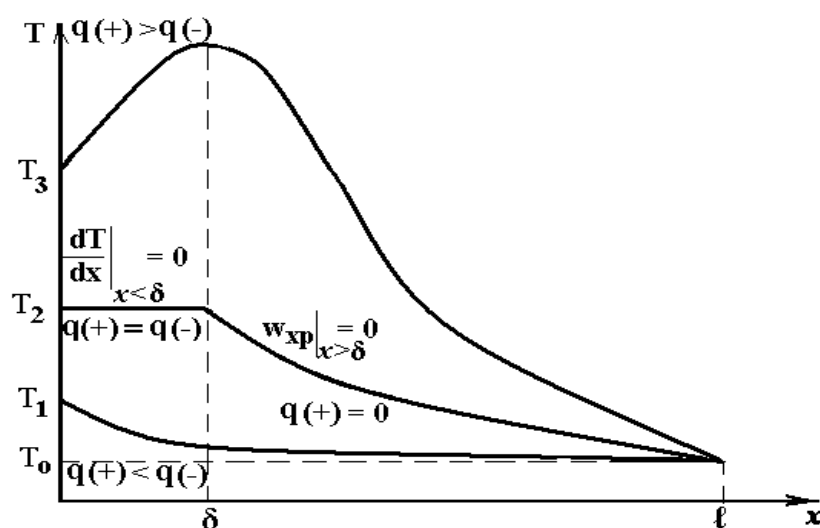


Рисунок 8.6 – Розподіл температури в газовому середовищі, прилеглому до нагрітої стінки, у напрямку нормалі до площини

За температур тіла не менших за критичне значення, у вузькому шарі газу товщиною δ , прилеглому до гарячої стінки, протікає

інтенсивна реакція окиснення з виділенням достатньої кількості теплоти. При віддаленні від гарячої стінки ($x > \delta$) температура газової суміші падає, а оскільки швидкість хімічної реакції окиснення різко залежить від температури ($\omega_{xp} \sim \exp(-E_{акт}/RT)$), то відбувається зниження швидкості хімічних реакцій і швидке падіння інтенсивності тепловиділення. На певній відстані ℓ температура газового середовища стане рівною початковій T_0 .

Отже, для визначення критичних умов запалювання приймемо, що нерухома горюча газова суміш знаходиться між паралельними нескінченними площинами, які відстоять одна від одної на відстані ℓ . Виникнення горіння (перехід до запалювання) визначається моментом, коли градієнт температури dT/dx у пристінному шарі товщиною δ стає більше нуля. Таким чином критичною умовою стаціонарного теплового запалювання є співвідношення:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x \leq \delta} = 0.$$

У пристінному шарі охолодження газу за рахунок теплопровідності компенсується тепловиділенням, що супроводжує реакцію окиснення в горючій суміші. Вважаючи концентрацію компонентів горючої суміші постійною, газову суміш нерухомою і не розглядаючи процесів дифузії молекул, розподіл температури і хід реакції в зоні δ описується рівнянням теплового балансу:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_H \omega_{xp}(T) = 0, \quad (8.1)$$

де Q_H – тепловий ефект хімічної реакції у пристінному шарі;
 $\omega_{xp}(T)$ – швидкість хімічної реакції окиснення, що протікає у пристінному шарі горючої суміші й залежить від температури;
 λ – коефіцієнт молекулярної теплопровідності газової суміші;
 $\lambda \frac{d^2T}{dx^2}$ – тепловий потік унаслідок молекулярної теплопровідності;
 $Q_H \omega_{xp}(T)$ – інтенсивність тепловиділення хімічної реакції.

Критичне значення температури розжареної стінки T_s , за якої виникне горіння, можна визначити, якщо інтегрувати рівняння (8.1). Для цього зробимо декілька перетворень.

За критичних умов у пристінному шарі товщиною δ зміна температури середовища ($T_s - T$) є значно меншою, ніж температура стінки ($T_s - T \ll T_s$). Врахуємо залежність швидкості хімічної реакції від температури та застосуємо розкладання показника експоненти, запропоноване Франк-Каменецьким (пункт 6.1.2):

$$\begin{aligned} \omega_{\text{xp}}(T) &= k_0 \phi_i \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \\ \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) &= \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T_s}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{(T_s - T)}{T_s^2}\right), \\ \omega_{\text{xp}}(T) &= \omega(T_s) \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}(T_s - T)}{RT_s^2}\right), \end{aligned} \quad (8.2)$$

де $\omega_{\text{xp}}(T)$ – швидкість хімічної реакції окиснення за температури T ;
 $\omega_{\text{xp}}(T_s)$ – швидкість хімічної реакції за температури T_s ;
 $E_{\text{акт}}$ – енергія активації реакції горіння;
 T_s – температура газової суміші біля розжареної поверхні;
 T_0 – початкова температура газової суміші;
 R – універсальна газова стала.

Тоді, з урахуванням (8.1) та (8.2), *тепловий баланс* у пристінному шарі горючої суміші можна записати у вигляді:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_H \omega(T_s) \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}(T_s - T)}{RT_s^2}\right) = 0. \quad (8.3)$$

Для того щоб вирішити це рівняння представимо його у наступному вигляді:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) = -Q_H \omega(T_s) \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}(T_s - T)}{RT_s^2}\right).$$

Зробимо деякі позначення та перетворення:

$$\lambda \frac{dT}{dx} = y, \quad dx = \frac{\lambda}{y} dT, \quad \frac{dy}{-\frac{\lambda}{y} dT} = -Q_H \omega_{xp}(T),$$

$$y dy = -Q_H \lambda \omega_{xp}(T_s) \exp\left(-\frac{E_{акт}(T_s - T)}{RT_s^2}\right) dT.$$

Інтегруючи останнє рівняння за умови $x = 0$, $T = T_s$, одержимо:

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2Q_H \omega_{xp}(T_s)}{\lambda} \frac{RT_s^2}{E_{акт}} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_s^2}(T_s - T)\right)\right]}. \quad (8.4)$$

За температур стінки, більших за критичне значення, різниця $(T_s - T)$ завжди є значно більшою, ніж величина характеристичного інтервалу $\frac{RT_s^2}{E_{акт}}$. Якщо різниця $(T_s - T)$ дорівнює $\frac{2RT_s^2}{E_{акт}}$, то значення $\left[1 - \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT_s^2}(T_s - T)\right)\right]$ дорівнює 0,9. Із подальшим зростанням величини $(T_s - T)$ значення виразу у квадратних дужках наближається до 1.

Тепловий потік із зони реакцій в сусідній шар нерухомої суміші визначається молекулярною теплопровідністю:

$$q_{зр} = \lambda \frac{dT}{dx}. \quad (8.5)$$

На підставі вищесказаного, з урахуванням (8.4), тепловий потік із зони реакцій в сусідній шар суміші дорівнює:

$$q_{зр} = \sqrt{\frac{2\lambda Q_H \omega_{xp}(T_s) RT_s^2}{E_{акт}}}. \quad (8.6)$$

При $x > \delta$ тепловиділення реакції окиснення є незначним, і тому воно не впливає на тепловіддачу. Градієнт температури між на-

грітою поверхнею і холодною сумішшю не буде відрізнятися від градієнта в інертному середовищі. Якщо прийняти, що розмір δ є значно меншим, ніж ℓ , то градієнт температури при $x > \delta$ можна виразити так:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x>\delta} = -\frac{T_s - T_o}{\ell}.$$

При цьому потік теплоти в холодну суміш буде дорівнювати:

$$q_{\text{сум}} = -\lambda \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{T_s - T_o}{\ell}. \quad (8.7)$$

Цей тепловий потік надходить із зони δ і за критичних умов дорівнює загальній теплоті, що виділяється у пристінному шарі горючої суміші за рахунок протікання реакції окиснення, тобто $q_{\text{зр}} = q_{\text{сум}}$. Прирівнюючи ці теплові потоки, можна встановити взаємозв'язок геометричних розмірів системи, температури нагрітого тіла і фізико-хімічних параметрів середовища при його запалюванні. Отже, виходячи з рівнянь (8.6) і (8.7), можна отримати характерний розмір нагрітого тіла, що забезпечує запалювання горючої суміші за даної температури розжареної поверхні:

$$\frac{2\lambda Q_H \omega_{\text{xp}}(T_s) RT_s^2}{E_{\text{акт}}} = \left(\lambda \frac{T_s - T_o}{\ell} \right)^2,$$

$$\ell = \sqrt{\frac{E_{\text{акт}}}{RT_s^2} \frac{\lambda}{2Q_H} \frac{(T_s - T_o)^2}{\omega_{\text{xp}}(T_s)}} \quad (8.8)$$

Рівняння (8.8) дозволяє встановити зв'язок геометричних розмірів системи з температурою розжареного тіла і фізико-хімічними параметрами горючої газової суміші при її запалюванні.

Якщо як джерело запалювання в горючу газоповітряну суміш вноситься нагріте до високої температури тверде тіло кінцевих розмірів, то механізм процесу запалювання буде аналогічним розглянутому, з урахуванням, що градієнт температури під час тепловід-

дачі буде залежати від геометричної форми та характерного розміру розжареного тіла.

У випадку запалювання газу *розжареною кулею*, наприклад краплею розплавленого металу з радіусом r_k , потік теплоти із зони реакції товщиною δ ($\delta \ll r_k$) в холодну суміш, з урахуванням (8.6), становить:

$$Q_{зр} = S_{ТВ} q_{зр} = 4\pi(r_k + \delta)^2 \sqrt{\frac{2\lambda Q_H \omega_{xp}(T_s) R T_s^2}{E_{акт}}}, \quad (8.9)$$

де $S_{ТВ}$ – площа поверхні прогрітого шару;

$q_{зр}$ – питомий потік теплоти з одиниці поверхні прогрітого шару.

Через незначну товщину зони реакції δ градієнт температури на зовнішній межі пристінного шару можна прийняти таким самим, як і для плоскої посудини. У зоні $r > r_k + \delta$ суміш є практично інертною, а градієнт температури дорівнює:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{r > r_k + \delta} = - \frac{(T_s - T_o)(r_k + \delta)}{r^2}. \quad (8.10)$$

Потік теплоти від сфери радіусом $r = r_k + \delta$ до холодної газової суміші дорівнює:

$$Q_{сум} = S_{ТВ} q_{сум} = 4\pi r^2 \lambda \frac{(T_s - T_o)(r_k + \delta)}{r^2}. \quad (8.11)$$

За критичних умов $Q_{зр} = Q_{сум}$, отже з рівнянь (8.9) і (8.11) можна отримати:

$$(r_k + \delta) \sqrt{\frac{2\lambda Q_H \omega_{xp}(T_s) R T_s^2}{E_{акт}}} = \lambda(T_s - T_o),$$

$$(r_k + \delta) = \sqrt{\frac{E_{акт}}{R T_s^2} \frac{\lambda}{2Q_H} \frac{(T_s - T_o)^2}{\omega_{xp}(T_s)}}.$$

Через те що $\delta \ll r_k$ величиною δ в рівнянні (8.10) можна знехтувати, тоді запалювання горючої газоповітряної суміші розжареним тілом у вигляді кулі є можливим, якщо:

$$r_k \geq \sqrt{\frac{E_{\text{акт}}}{RT_s^2} \frac{\lambda}{2Q_H} \frac{(T_s - T_o)^2}{\omega_{\text{хр}}(T_s)}}. \quad (8.12)$$

Якщо як джерело запалювання виступає *розжарений дріт*, розміщений по осі циліндра, то характерний розмір нагрітого тіла можна визначити, враховуючи градієнт температури в системі з циліндричною симетрією:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{r>r_d+\delta} = -(T_s - T_o) \frac{1}{r \ln \frac{r_{\text{ц}}}{r_d}}, \quad (8.13)$$

де r_d – радіус розжареного дроту;

$r_{\text{ц}}$ – радіус циліндра, в якому знаходиться горюча суміш.

Отже потік теплоти в холодну горючу суміш на межі з прилеглою до нагрітого тіла зоною реакції дорівнює:

$$q_{\text{сум}} = \lambda(T_s - T_o) \frac{1}{(r_d + \delta) \ln \frac{r_{\text{ц}}}{r_d}}. \quad (8.14)$$

Враховуючи, що ширина пристінної зони, в якій протікає інтенсивна реакція окиснення, є значно меншою, ніж характерний розмір дроту ($\delta \ll r_d$), і прирівнюючи теплові потоки із зони реакції (рівняння (8.6)) і в холодну горючу суміш (рівняння (8.14)), можна визначити критичний радіус розжареного дроту, за якого відбувається запалювання горючої газоповітряної суміші:

$$r_d \ln \frac{r_{\text{ц}}}{r_d} = \sqrt{\frac{E_{\text{акт}}}{RT_s^2} \frac{\lambda}{2Q_H} \frac{(T_s - T_o)^2}{\omega_{\text{хр}}(T_s)}}. \quad (8.15)$$

Таким чином, можна отримати зв'язок між властивостями горючої суміші, температурою нагрітого тіла і розмірами цього тіла. Задавшись розмірами розжареного тіла (r_k або r_d), можна визначити концентраційні межі запалювання, межі запалювання за тиском та інші параметри залежно від потужності джерела запалювання.

Потрібно зазначити, що розглянута стаціонарна теплова теорія запалювання не враховує витрати горючих компонентів у пристінному шарі. У реальних умовах така витрата є неминучою і концентрація пального в реагуючому шарі буде поступово падати. У міру зниження концентрації реагентів меншає швидкість реакції окиснення і, отже, інтенсивність тепловиділення реакції у пристінному шарі. Тому для виникнення горіння буде потрібна більш висока температура нагрітої стінки, щоб за рахунок прискорення реакції окиснення за вищої температури компенсувати зниження швидкості хімічної реакції, зумовлене витратою горючих компонентів суміші.

8.2.2 Чинники, що впливають на процес запалювання

Умовою виникнення горіння є перевищення інтенсивності тепловиділення в реагуючому об'ємі горючої суміші над інтенсивністю тепловтрат від цього об'єму в холодну суміш. Перевищення тепловиділення повинно не тільки компенсувати втрати теплоти в холодне середовище, але і забезпечити активацію сусідніх шарів горючої суміші й нагрівання їх до температури запалювання. За цих умов можливе стійке поширення горіння. Розмір і термодинамічні параметри зони розігрівання горючої газової суміші (товщина шару суміші, її температура, швидкість прогрівання) будуть залежати не тільки від хімічного складу і фізичних властивостей горючої речовини, але й від розміру, форми і температури розжареного тіла, кількості запасеної теплоти (запасу енергії) джерела запалювання та інших чинників. Отже, на величину температури запалювання впливають фактори, які характеризують:

- вид горючої речовини;
- склад горючої суміші;
- умови, в яких знаходиться горюча суміш;
- властивості самого джерела запалювання.

Вид горючої речовини

Температура запалювання різних палив у значній мірі відрізняється і залежить від природи горючої речовини та її агрегатного стану – чим більшою є реакційна здатність горючої речовини, чим легше вона розкладається, тим меншою є температура запалювання.

Температури запалювання ($t_{\text{зап}}$, °С) деяких горючих речовин наведені у табл. 8.1. Запалювання здійснювалося при впусканні розжареного струменя повітря в холодний горючий газ. При цьому виникає дифузійне горіння.

Таблиця 8.1 – Температура запалювання різних газів розжареним струменем повітря (поява дифузійного полум'я) [83]

| Горюча речовина | $t_{\text{зап}}$, °С | Горюча речовина | $t_{\text{зап}}$, °С |
|----------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Водень H_2 | 670 | Оксид карбону (II) CO | 765 |
| Метан CH_4 | 1190 | Пропан C_3H_8 | 1010 |
| Етан C_2H_6 | 945 | Пропен C_3H_6 | 1060 |
| Етен C_2H_4 | 875 | Бутан C_4H_{10} | 1025 |
| Етін (ацетилен) C_2H_2 | 755 | Бутен C_4H_8 | 1070 |

При підпалюванні суміші горючих газів температура запалювання змінюється, як правило, лінійно залежно від складу суміші (вмісту кожної горючої компоненти). Особливо великий вплив на температуру запалювання створює вміст у паливі водню як найбільш легкозаймистого газу.

Для підпалювання конденсованих горючих речовин (рідин або твердих матеріалів) зовнішнє джерело запалювання повинно мати такий запас теплової енергії, щоб його вистачало на протікання процесу фазового переходу в самому матеріалі (процеси розкладання, газифікації або випаровування) і утворення газоповітряної суміші, або на створення осередку гетерогенного горіння – тління, яке за певних умов може розвиватися і перейти у відкрите полум'яне горіння. Індукційний період запалювання конденсованих речовин буде складатися з часу протікання фазового перетворення горючої речовини (газифікації), часу сумішоутворення і власне часу запалювання, за який відбувається нагрівання певної частини горючої суміші до критичної температури. При цьому період індукції збільшується в сотні і тисячі разів. Наприклад, при визначенні температури запалювання рідин тигельним методом період індукції, як при самоспалахуванні, зростає до 20–25 сек.

Склад горючої суміші

Температура запалювання горючих систем може у значній мірі змінюватися залежно від складу газоповітряної суміші. Величина температури запалювання залежить, насамперед, від вмісту горючої речовини, кисню в окисному середовищі, домішок негорючих газів та хімічно активних компонентів, таких як інгібітори або каталізатори реакції окиснення. Співвідношення вмісту цих компонентів у суміші зумовлює швидкість протікання хімічної реакції окиснення, а отже, й інтенсивність виділення теплоти в реагуючому шарі газової суміші. Виходячи із загальних теоретичних міркувань, якщо швидкість реакції окиснення зростає, то інтенсивність виділення теплоти збільшується, а температура, до якої необхідно прогріти газову суміш для виникнення горіння, зменшується. Якщо домішки у складі суміші уповільнюють хімічне перетворення або забирають на себе певну кількість теплоти (збільшують тепловтрати), то температура запалювання буде зростати.

При запалюванні нерухомої газової суміші розжареним тілом температура запалювання має мінімум, якщо *концентрація горючої речовини* в газовій суміші є близькою до стехіометричної. Для потоку газової суміші це є не обов'язковим. Наприклад, мінімальна температура запалювання водень-повітряної суміші досягається у випадку, якщо її склад є біднішим за стехіометричний. Це, імовірно, пояснюється значними змінами в'язкості потоку уздовж розжареної поверхні й, очевидно, залежить не тільки від характеру хімічних реакцій.

Збільшення *вмісту кисню в окисному середовищі* призводить до збільшення швидкості реакції у пристінному шарі горючої суміші, що, у свою чергу, зумовлює зменшення температури запалювання (табл. 8.2).

Таблиця 8.2 – Температура запалювання різних газів у середовищі повітря та кисню

| Горюча речовина | $t_{\text{зап}}, ^\circ\text{C}$ | | Горюча речовина | $t_{\text{зап}}, ^\circ\text{C}$ | |
|-------------------------------|----------------------------------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|---------|
| | у повітрі | у кисні | | у повітрі | у кисні |
| Метан CH_4 | 650 | 550 | н-Бутан C_4H_{10} | 490 | 460 |
| Етан C_2H_6 | 530 | 485 | 1-Бутен C_4H_8 | 440 | 400 |
| Етен C_2H_4 | 540 | 500 | Гідросульфур H_2S | 290 | 220 |
| Пропан C_3H_8 | 540 | 490 | Водень H_2 | 510 | 450 |
| Пропен C_3H_6 | 455 | 420 | Оксид карбону (II) CO | 610 | 590 |

Експериментальні дані [83] показують, що температура запалювання $t_{\text{зап}}$ газокисневої суміші на 50–100 °С є нижчою за $t_{\text{зап}}$ суміші цих газів у повітрі. За зменшення вмісту кисню в окисному середовищі, наприклад, у повітрі, температура запалювання горючих сумішей швидко зростає (рис. 8.7).

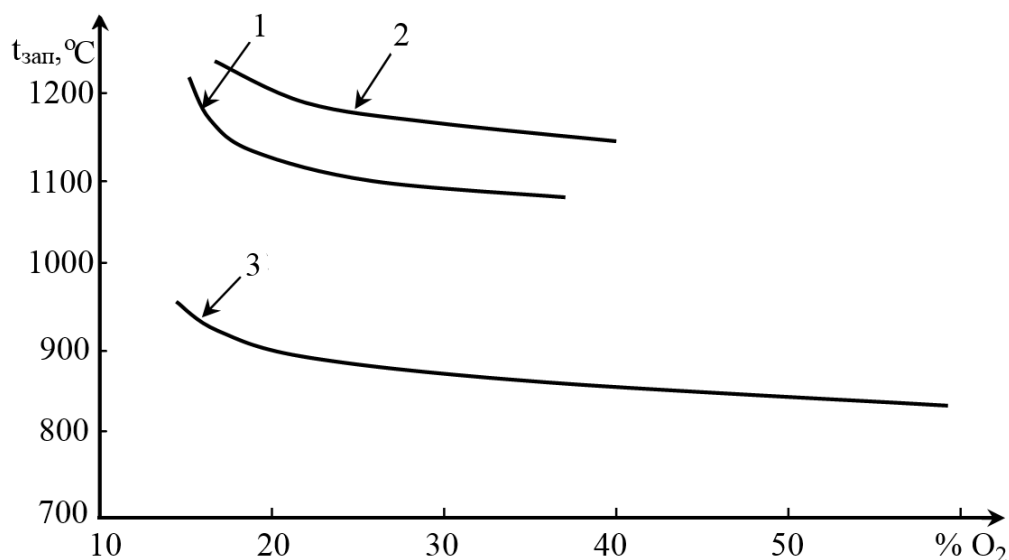


Рисунок 8.7 – Зміна температури запалювання горючих сумішей залежно від вмісту кисню в окислювальному середовищі:
1 – C_2H_6 ; 2 – C_3H_8 ; 3 – CO (технічний)

Збільшення у складі суміші вмісту *негорючих домішок* (особливо CO_2) підвищує температуру запалювання.

Умови, в яких знаходиться горюча суміш

Температура запалювання залежить від *початкової температури горючої суміші*. Цей зв'язок полягає у зменшенні градієнту температур в попередньо нагріту горючу суміш біля джерела запалювання та відповідному зменшенні інтенсивності тепловтрат. Відповідно, самоприскорення реакції горіння може початись за меншої температури розжареного тіла. Отже за більшої температури початкової горючої суміші її температура запалювання зменшується.

Температура запалювання знижується за підвищення *тиску в системі*. На рис. 8.8–8.10 представлено залежність температури підпалюючої поверхні тіла від тиску для різних горючих сумішей.

Температура вимушеного запалювання горючих газових сумішей і повітряних сумішей пари горючих рідин за високого тиску монотонно знижується до 600–650 °С для метаноповітряних сумі-

шей за тиску 600 кПа і до мінімальної температури запалювання вуглеводнів порядку 200 °С – для суміші пари нафти з повітрям за тиску порядку 2,5–3 МПа.

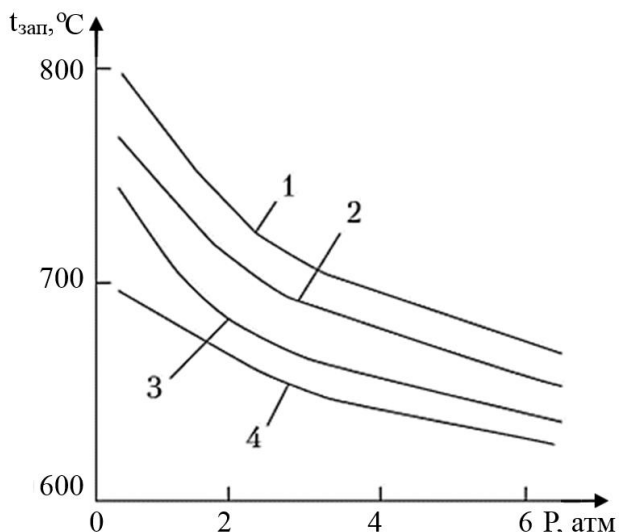


Рис. 8.8 – Залежність температури запалювання метаноповітряної суміші від тиску:

час впливу джерела запалювання
1 – 0,5 с; 2 – 1 с; 3 – 2 с; 4 – 3 с

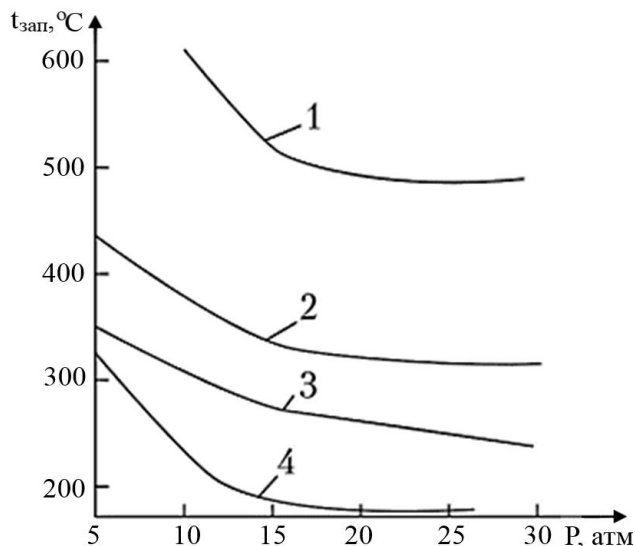


Рис. 8.9 – Залежність температури запалювання пароповітряної суміші від тиску:

1 – бензол; 2 – машинне масло;
3 – бензин; 4 – нафта

При зменшенні тиску в горючій газовій суміші температура підпалюючої поверхні суттєво збільшується (див. рис. 8.10).

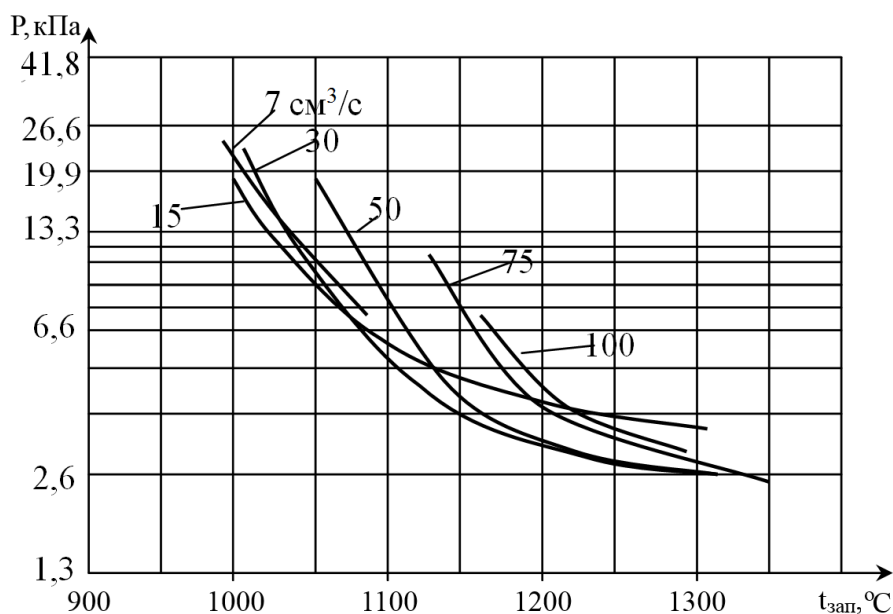


Рисунок 8.10 – Зміна температури запалювання стехіометричної пропаноповітряної суміші від тиску за різних швидкостей потоку: витрати газу 7; 15; 30; 50; 75; 100 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

Великий практичний і науковий інтерес представляють явища вимушеного запалювання рухомих газових сумішей (або нерухомих газових сумішей рухомим джерелом запалювання, наприклад, іскри або краплі розплавленого металу, що вилітають під час удару, тертя або короткого замикання). Розглянемо як на параметри запалювання розжареним тілом впливає *швидкість руху газової суміші*.

Якщо тіло або горюча суміш рухаються, теплообмін газу з нагрітим тілом або стінкою стає інтенсивніше, бо тепловий потік передається не тільки теплопровідністю, але й конвекцією. При цьому інтенсивніше відбувається «розмивання» теплового поля навколо нагрітого тіла, запас теплоти передається більшій кількості газу, а суміш буде нагріватися до меншої температури. Тому, щоб нагріти горючу суміш до температури запалювання (до температури інтенсивного протікання хімічної реакції), необхідні більш потужні джерела теплоти: нагріте тіло великих розмірів або тіло, нагріте до високих температур. При збільшенні відносної швидкості руху горючої газової суміші або джерела підпалювання ця залежність теж збільшується.

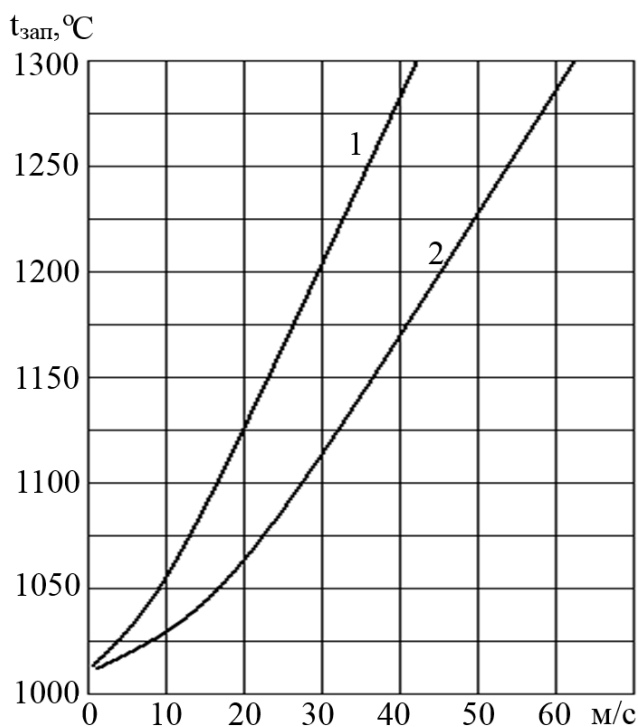


Рисунок 8.11 – Зміна температури запалювання газоповітряної суміші залежно від швидкості потоку
1 – $\varphi_{ГГ} = 10\%$; 2 – $\varphi_{ГГ} = 20\%$

Отже, для займання горючої суміші, що рухається, джерело запалювання за незмінного розміру повинно мати вищу температуру. Експериментальні дані по запалюванню рухомих газоповітряних сумішей наведені на рис. 8.10, 8.11, 8.12.

На рис. 8.11 представлено зміну температури запалювання кварцевою кулькою діаметром 2 мм газоповітряної суміші (склад горючої суміші: H_2 – 50 %, CH_4 – 34 %, CO – 8 %, C_2H_4 – 4 % та негорючі гази) залежно від швидкості руху газової суміші.

На рис. 8.12 представлено зміну температури запалювання різних горючих газів залежно від швидкості руху газоповітряної суміші нагрітими металевими стрижнями.

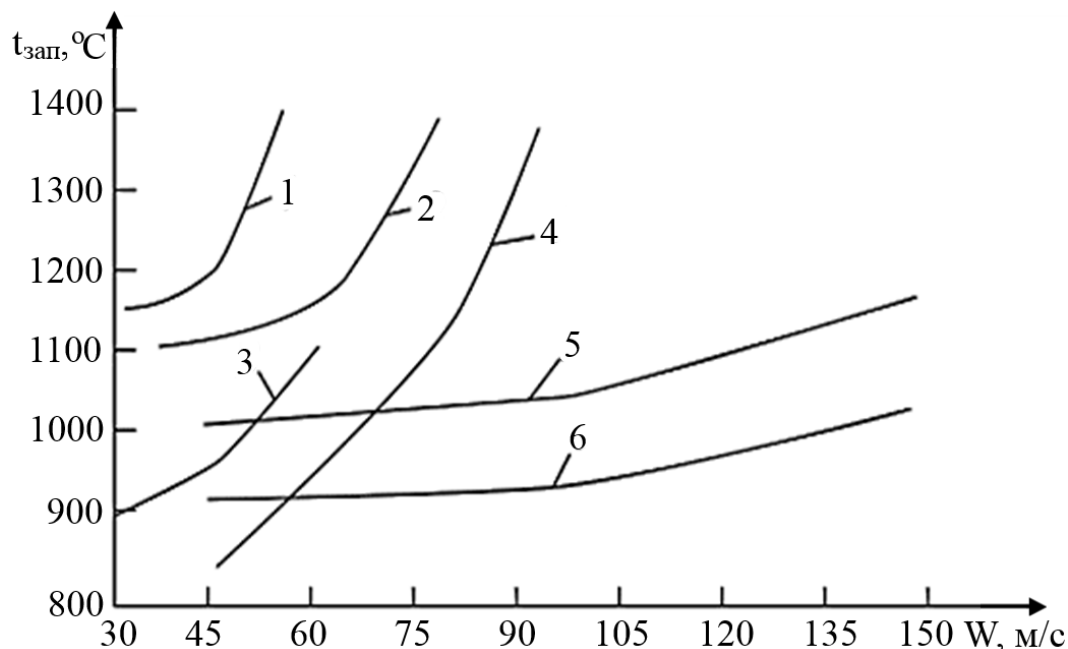


Рисунок 8.12 – Зміна температури запалювання газоповітряної суміші залежно від швидкості потоку:

- 1 — пентан; 2 — оксид пропілена; 3 — оксид етилена;
4 — сірковуглець; 5 — ацетилен; 6 — водень

З наведених залежностей очевидно, що температури запалювання найбільш легкозаймистих газів, таких як водень та етін (ацетилен), мають мінімальні значення. Але і для них зі збільшенням швидкості потоку температура запалювання зростає. Найбільш крутий характер залежності температури запалювання від швидкості газового потоку мають такі горючі речовини, як сірковуглець, оксид пропілену і пентан. У цих горючих речовин зі збільшенням швидкості потоку в 2 рази температура запалювання підвищується на 200–400 °C.

Ці закономірності зміни температури запалювання горючих сумішей при тих чи інших фізичних умовах протікання процесу запалювання необхідно враховувати при проведенні експертизи пожежі.

Властивості джерела запалювання

Для забезпечення необхідного початкового запасу теплоти у прогрітому шарі горючого газу (зоні підігріву товщиною δ) температура джерела запалювання повинна бути тим більшою, чим меншим є розмір нагрітого тіла, його власна теплоємність або поверхня контак-

ту нагрітого тіла з газовим середовищем, чим більшою є температура самоспалахування горючої речовини.

Очевидно, що чим меншими є *розміри і площа поверхні джерела запалювання*, тим меншим є об'єм прогрітої газової суміші, що примикає до нагрітого тіла, а отже вищою повинна бути температура поверхні тіла для забезпечення необхідного запасу теплоти у пристінному шарі горючої суміші (рівн. (8.9)). Ці загальні аналітичні уявлення підтверджуються експериментальними даними по запалюванню газоповітряних сумішей. Зміну температури запалювання горючих газоповітряних сумішей залежно від розмірів і загальної площі поверхні розжареного тіла представлено на рис. 8.13 і 8.14.

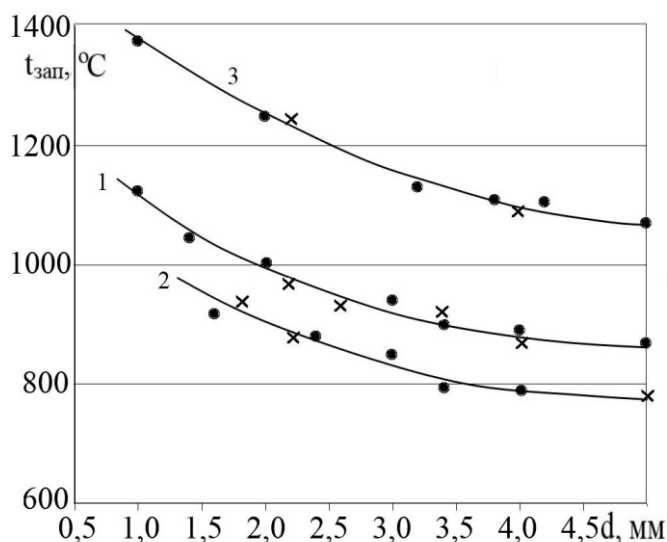


Рисунок 8.13 – Зміна температури запалювання газоповітряних сумішей залежно від діаметра розжареної кульки (• – кварц, х – платина):

1 – світільний газ (H_2 – 50 %, CH_4 – 34 %, CO – 8 % та ін.); 2 – H_2 ; 3 – пентан

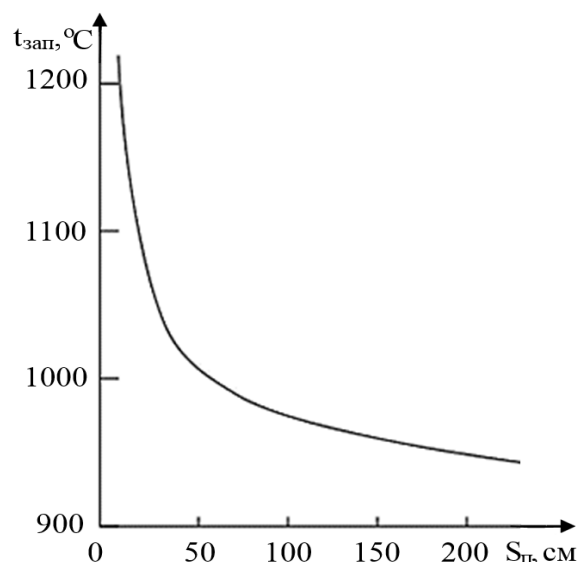


Рисунок 8.14 – Зміна температури запалювання горючої суміші природного газу з повітрям залежно від площі підпалюючої поверхні

Зі зменшенням діаметра підпалюючої кульки з 5 до 1 мм температура запалювання збільшується приблизно на 250–400 °C залежно від виду горючої речовини (рис. 8.13).

На рисунку 8.14 представлено зміну температури запалювання горючої суміші природного газу з повітрям залежно від площі підпалюючої поверхні. За достатньо великої площі поверхні джерела запалювання ($S_{п} > 200 \text{ см}^2$) критична температура запалювання асимптотично наближається до свого мінімального значення (близько 975 °C).

За зменшення площі підпалюючої поверхні до 50 см^2 температура запалювання спочатку слабко зростає вище $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, а при подальшому зменшенні площі поверхні джерела запалювання температура різко збільшується до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, прямуючи до нескінченності при наближенні розміру нагрітого тіла до нуля. Отже, можна передбачати, що нагріті тіла розмірів значно менших 1 мм не будуть здатні підпалювати горючі суміші навіть за високих температур. Докладніше визначення спроможності розжарених тіл різного походження до підпалювання горючих сумішей розглянуто в § 8.2.3.

Чим меншою є *питома теплоємність джерела запалювання*, тим вищою повинна бути його початкова температура для того, щоб забезпечити передачу горючій суміші необхідного початкового теплового імпульсу, достатнього для виникнення горіння.

Крім того, на температуру запалювання впливають *хімічні властивості матеріалу джерела запалювання*. Особливістю запалювання розжареним тілом є можливий каталітичний вплив поверхні джерела запалювання. Цей вплив може бути як позитивним, так і негативним. Було б логічно припустити: якщо на поверхні відбувається загибель активних центрів у ланцюговій реакції, то для забезпечення запалювання необхідно значно збільшити температуру джерела запалювання. Якщо ж каталітична дія веде до розгалуження ланцюгової реакції, то запалювання відбудеться й за винятково низької температури тіла. Проте на практиці найбільшою виявляється температура запалювальної поверхні саме у каталітично активної платини, трохи нижче – у золота, ще нижче – у нікелю і молібдену, а найнижчою – у некаталітичної поверхні із звичайної сталі (рис. 8.15).

Причому характерно, що температура запалювальної поверхні у каталітично активної платини тим вище, чим ближче склад горючої суміші до стехіометричного: вона на $200\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ вище, ніж для суміші іншого складу, тобто для бідних і багатих сумішей. Цей парадоксальний, на перший погляд, факт зумовлений інтенсивною витратою компонентів горючої суміші поблизу каталітичної поверхні. У прикордонному шарі горюча речовина витрачається так інтенсивно, що поширення хімічних реакцій окиснення за межі прилеглої зони і виникнення процесу горіння у всій суміші стає неможливим

за тих температур, за яких воно виникає від некаталітичних металевих поверхонь. І чим склад суміші ближче до стехіометричного, тим більшою є швидкість хімічної реакції взаємодії, а отже, скоріше зменшуються концентрації реагуючих речовин.

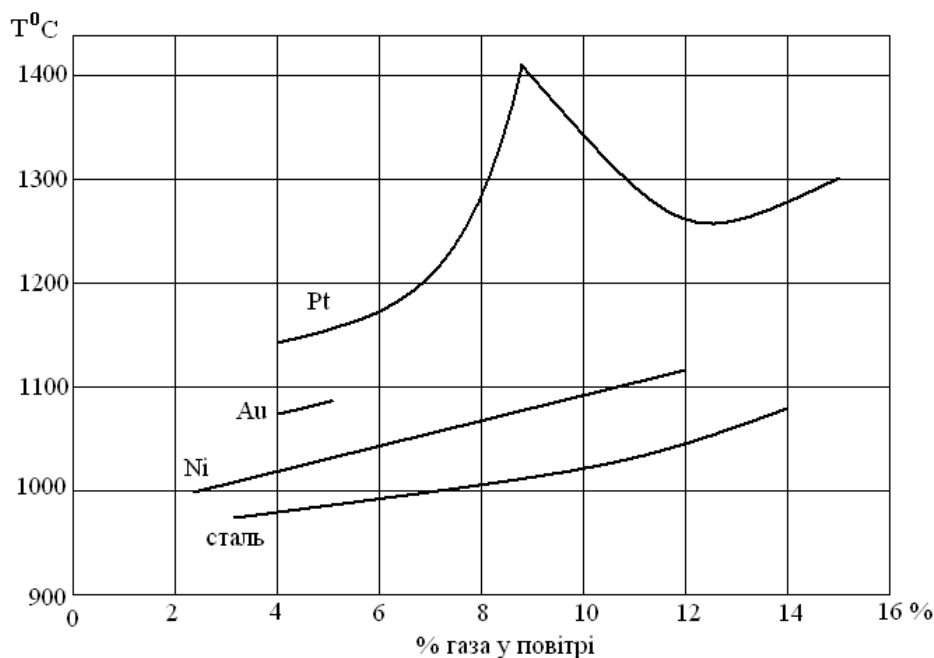


Рисунок 8.15 – Зміна температури запалювання повітряних сумішей метану різними нагрітими тілами залежно від складу горючої суміші

Зі збільшенням часу контакту джерела запалювання з горючою системою температура запалювання знижується аж до температури самоспалахування (див. рис. 8.8)

Період індукції запалювання залежить від температури джерела запалювання, виду горючої речовини і складу суміші. Найбільшим він виходить, коли в нього включаються і фазові перетворення компонентів горючої суміші (частіше за все – пального).

Зі зниженням температури розжареної поверхні період затримки виникнення горіння зростає з 0,5 до 2–3 секунд.

Закономірності зміни температури запалювання пожежонебезпечних газо- і пароповітряних сумішей залежно від виду горючої речовини, складу суміші, тиску, розмірів розжареного тіла та інших параметрів запалювання необхідно знати і з точки зору забезпечення пожежної безпеки технологічних процесів виробництва, для обґрунтованої експертизи пожеж і в ряді інших ситуацій, пов'язаних із забезпеченням пожежної безпеки об'єктів народного господарства.

8.2.3 Визначення спроможності розжарених тіл до підпалювання

Розжарені тіла можуть виникати внаслідок нагрівання певних частин технологічного обладнання чи конструкцій відкритим полум'ям, внаслідок теплових проявів механічної енергії (поява всередині горючого середовища фрикційних іскор, поверхонь, нагрітих внаслідок тертя), теплових проявів електричної енергії (нагріті поверхні ламп розжарювання, розжарені краплі металу, що утворюються під час електрозварювальних робіт, короткого замикання тощо). Джерелом запалювання можуть виступати також розжарені продукти горіння – іскри топок та двигунів.

Іскри топок і двигунів утворюються в результаті неповного згоряння твердого, рідкого або газоподібного палива. Причини неповного згоряння пов'язані з хімічним недопалом і механічним винесенням палива. Утворення іскор може бути також пов'язане з порушенням термінів очищення внутрішніх поверхонь топок, димових каналів від сажі, а також двигунів внутрішнього згоряння від нагаромасляних відкладень.

Такі іскри являють собою тверді тліючі частинки вихідного палива або його продуктів термічного розкладання, завислі в газовому потоці продуктів згоряння. Температура таких частинок, як правило, вища за температуру самоспалахування більшості горючих речовин, які обертаються в технологічному процесі. Проте через малі розміри (маси) іскор їх тепловміст є порівняно невеликим. Тому іскри відносяться до низькокалорійних джерел запалювання. Вони здатні запалити тільки такі речовини, які в достатній мірі підготовлені до горіння: з розвиненою поверхнею або попередньо нагріті, і мають невеликий період індукції. До таких речовин можна віднести паро-газоповітряні суміші стехіометричного складу (або близьких до них), а також деякі види органічного пилу у вигляді відкладень і волокна.

При визначенні пожежонебезпеки іскор топок та вихлопних труб двигунів слід враховувати, що за статистикою джерелом запалювання можуть бути іскри, які за діаметра 2 мм мають температуру 1000 °С, 3 мм – 800 °С, 5 мм – 600 °С.

Для уловлювання та гасіння іскор, що утворюються при роботі топок і двигунів, застосовують іскроуловлювачі й іскрогасники. Їх

робота заснована на використанні гравітаційних сил (осаджувальні камери); інерційних сил (камери з перегородками, сітками, насадками, в яких іскри, б'ючись об перегородки, втрачають швидкість і під дією сил тяжіння осідають на дно уловлювача); відцентрових сил (циклонні і турбінно-вихрові камери, в яких іскри відкидаються до стінок циклону, швидкість їх падає, вони подрібнюються і, охолоджуючись, гасяться, осідаючи в нижній частині циклону); електромагнітних сил (електрофільтри, в яких використовують електричне поле високої напруги; застосовують для уловлювання іскор топкових газів на електростанціях, іскор (сажі) на заводах технічного вуглецю і т.п.).

Іскри, що утворюються під час *електрозварювальних робіт*, представляють собою розжарені краплі розплавленого металу, які мають температуру більше 2000 °С, тому, розлітаючись навколо міста проведення зварювальних робіт, такі іскри можуть підпалити практично будь які горючі речовини і матеріали.

Іскри механічного походження утворюються внаслідок ударів по металах або під час їх стирання. Такі іскри називають фрикційними.

Фрикційні іскри – шматочки металу, відірвані й нагріті при механічному ударі, частково окислені.

Запалювальна здатність фрикційних іскор залежить від хімічного складу матеріалів, що беруть участь у терті, від режиму їх механічної взаємодії, а також від властивостей горючої системи, в якій можуть виникати такі іскри. Температура фрикційних іскор під час утворення є значно вищою за температуру запалювання багатьох речовин, тому іскри є потенційним ініціатором горіння. Висока температура фрикційних іскор зумовлена насамперед тепловиділенням при їх окисненні. Якщо повітря, в якому відбувається фрикційне іскроутворення, збагатити киснем, то температура іскор зростає. Додавання 10 % O₂ підвищує температуру іскри на 200 °С, а заміна всього повітря чистим киснем – на 500 °С. При стиранні металу у відновній або інертній атмосфері свічення його часток припиняється. Однак первинне розігрівання, що ініціює реакцію окиснення, створюється механічним впливом, тому запалювальна здатність іскор зростає за збільшення енергії зіткнення або швидкості ковзання, оскільки при цьому збільшується початкова температура часток, що утворюються. Це призводить до збільшення швидкості окиснення і більш швидкого досягнення критичних умов запалювання. Здатність заліза горіти в

кисні – його специфічна особливість. Зіткнення алюмінієвих і магнієвих сплавів зі сталлю призводить до утворення фрикційних іскор великої запалювальної здатності. Навіть за порівняно невисоких енергій зіткнення (порядку 100–200 Дж) підпалюються метано-повітряні суміші. Сплави міді й алюмінію цим не відрізняються, тому частки, що утворюються при їх стиранні, сильно не розігріваються.

Встановлено, що з поширених у техніці горючих газів і парів тільки п'ять утворюють із повітрям суміші, що безумовно підпалюються фрикційними іскрами: H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CS_2 , CO . Суміші насичених і ароматичних вуглеводнів, пропену, спиртів, альдегідів, кетонів, ефіру є іскробезпечними.

Виходячи із достатньо великих початкових температур іскор, можна було б припустити, що вони можуть запалити будь-які горючі системи, але на практиці це відбувається не завжди. Розглянемо умови, за яких розжарені тіла можуть ставати джерелом запалювання.

Визначення імовірності запалювання розжареними тілами зводиться до порівняння кількості теплоти, що віддається іскрою для нагрівання горючої суміші від початкової температури до температури самоспалахування, з мінімальною енергією запалювання цієї горючої системи. Спроможність іскор різного походження до підпалювання визначають за стандартом [72].

Запас енергії іскри E_i залежить від її маси (визначається розміром d_i та густиною металу), теплофізичних характеристик, а також від температури, з якою іскра потрапляє в горюче середовище.

Кількість теплоти, що віддається розжареною іскрою горючій системі, визначається за рівнянням:

$$E_i = m_i c_p (T_i - T_{кр}), \quad (8.16)$$

де m_i – маса іскри;

c_p – питома масова теплоємність металу, з якого утворилася іскра;

T_i – кінцева температура іскри, з якою вона потрапляє у горюче середовище;

$T_{кр}$ – критична температура горючої речовини, що використовується (температура самоспалахування газо- чи пароповітряних сумішей або температура тління волокнистих, дисперсних чи пористих твердих горючих матеріалів).

На практиці геометричні розміри розжарених іскор визначають дослідним шляхом або під час розслідування за речовими доказами, вилученими у ході слідства. За неможливості практичного визначення розмірів іскор допускається приймати їх відповідно до табл. 8.3.

Таблиця 8.3 – Характерні температура та діаметр іскор різного походження

| Походження іскри | Температура іскри, °С | Діаметр іскри, мм |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
| Іскри електрозварювальних робіт | 4000 | 5 |
| Іскри короткого замкнення електропроводки | 2500 | 3 |
| Іскри механічного походження | $t_{пл.}$ найбільш легкоплавкого металу | 0,5–1 |
| Іскри з топок і вихлопних труб двигунів (вважаються пожежонебезпечними) | 1000 | 2 |
| | 800 | 3 |
| | 600 | 5 |

Для визначення кінцевої температури, з якою іскра потрапляє у горюче середовище, необхідно враховувати, що перш ніж потрапити у горючу суміш, іскра при проходженні через холодне навколишнє середовище буде остигати за рахунок конвективної тепловіддачі. Ступінь охолодження іскри визначається загальним часом її польоту, теплофізичними характеристиками металу та умовами теплообміну.

Час польоту іскри залежить від її швидкості і траєкторії польоту. Згідно [72] швидкість польоту іскри, що утворюється під час роботи з ударним інструментом, приймають рівною $16 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

Швидкість іскри, яка утворюється під час удару о тіло, що обертається, визначають за формулою:

$$v_i = 2\pi nR, \quad (8.17)$$

де n – частота обертання;

R – радіус тіла, що обертається.

Якщо розглядати вільне падіння іскри, то середня швидкість і час польоту іскри дорівнюють:

$$v_i = 0,5\sqrt{2gH},$$

$$\tau_{\text{пол}} = \frac{H}{v_i} = \frac{H}{0,5\sqrt{2gH}}, \quad (8.18)$$

де H – відстань, яку пролітає іскра до моменту потрапляння у горючу суміш;

g – прискорення вільного падіння.

Коефіцієнт конвективної тепловіддачі під час руху сферичного тіла у повітрі визначають за формулою:

$$\alpha_k = \text{Nu} \frac{\lambda_{\text{пов}}}{d_i} = 0,62\sqrt{\text{Re}} \frac{\lambda_{\text{пов}}}{d_i},$$

де $\text{Nu} = 0,62\text{Re}^{0,5}$ – критерій Нуссельта;

$\lambda_{\text{пов}} = 22 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – коефіцієнт теплопровідності повітря;

d_i – діаметр іскри, м;

$\text{Re} = \frac{v_i d_i}{\nu_{\text{пов}}}$ – число Рейнольдса;

$\nu_{\text{пов}} = 15,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря за температури 20°C .

Після підстановки чисельних значень коефіцієнт конвективної тепловіддачі від іскри у навколишнє середовище можна виразити формулою:

$$\alpha_k = 3,52 \sqrt{\frac{v_i}{d_i}}, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (8.19)$$

Якщо припустити, що в момент утворення іскри метал знаходиться в розплавленому стані, то під час польоту будуть проходити процеси охолодження іскри від початкової температури до температури кристалізації (плавлення), а потім ще деякий час буде відбуватися процес фазового переходу – кристалізації, після чого відбувається остигання вже твердої іскри. Схематично зміну температури іскри у вигляді краплі розжареного металу з часом наведено на графіку (рис. 8.16).

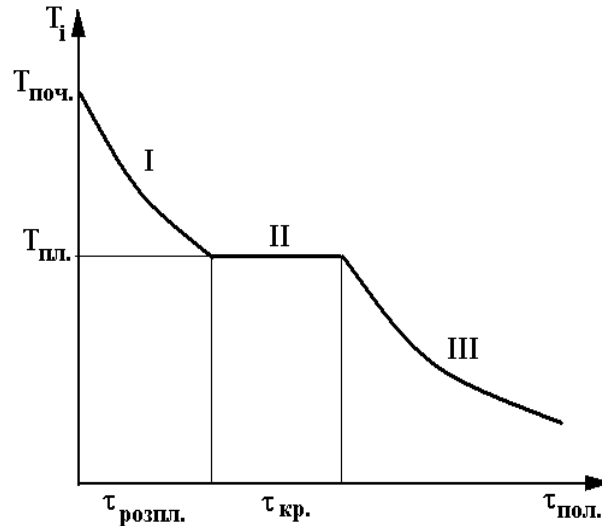


Рисунок 8.16 – Зміна температури іскри T_i (краплі розплавленого металу) з часом польоту $\tau_{\text{пол}}$:

- I – іскра знаходиться у розплавленому стані;
 II – перехід іскри з розплавленого стану у твердий (кристалізація);
 III – іскра знаходиться у твердому стані.

Час, який іскра знаходиться в розплавленому стані, можна визначити за формулою:

$$\tau_{\text{розпл}} = \frac{c_p^{\text{розпл}} m_i}{\alpha_k S_i} \ln \frac{T_{\text{поч}} - T_o}{T_{\text{пл}} - T_o}, \text{ с}, \quad (8.20)$$

де S_i – площа поверхні іскри, м^2 ; для іскри сферичної форми $S_i = \pi d_i^2$;

$c_p^{\text{розпл}}$ – питома теплоємність іскри у розплавленому стані, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

$T_{\text{поч}}$ – початкова температура іскри, К ;

$T_{\text{пл}}$ – температура плавлення іскри, К ;

T_o – температура навколишнього повітря, К .

Час, за який відбудеться кристалізація, дорівнює:

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{m_i \Delta H_{\text{пл}}}{\alpha_k S_i (T_{\text{пл}} - T_o)}, \text{ с}, \quad (8.21)$$

де $\Delta H_{\text{пл}}$ – питома теплота плавлення матеріалу іскри, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Залежно від часу польоту іскри можна визначити її кінцеву температуру, з якою іскра потрапить у горючу суміш. Для цього не-

обхідно порівняти час польоту іскри з часом її перебування у розплавленому стані та періодом кристалізації.

Якщо іскра досягла горючої речовини в розплавленому стані ($\tau_{\text{пол}} < \tau_{\text{розпл}}$), її температуру визначають за формулою:

$$T_i = T_o + (T_{\text{поч}} - T_o) \exp\left(-\frac{\tau_{\text{пол}} \alpha_K S_i}{c_p^{\text{розпл}} m_i}\right). \quad (8.22)$$

Під час кристалізації ($\tau_{\text{кр}} > \tau_{\text{пол}} > \tau_{\text{розпл}}$) температура іскри залишається незмінною і дорівнює температурі плавлення металу, з якого отримано іскру. Тобто приймаємо: $T_i = T_{\text{пл}}$.

Після кристалізації ($\tau_{\text{пол}} > \tau_{\text{кр}} + \tau_{\text{розпл}}$) відбувається охолодження іскри у твердому стані; при цьому температуру іскри в кінці польоту можна визначити за формулою:

$$T_i = T_o + (T_{\text{пл}} - T_o) \exp\left(-\frac{(\tau_{\text{пол}} - (\tau_{\text{кр}} + \tau_{\text{розпл}})) \alpha_K S_i}{c_p^{\text{ТВ}} m_i}\right), \quad (8.23)$$

де $c_p^{\text{ТВ}}$ – питома теплоємність іскри у твердому стані, Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

Якщо енергія іскри, визначена за формулою (8.16), буде перевищувати мінімальну енергію запалювання для даної горючої речовини, вважають, що горюча система може бути запалена й іскра є джерелом запалювання.

Для визначення спроможності нагрітих поверхонь технологічного обладнання до запалювання необхідно порівняти температуру поверхні обладнання з критичною температурою речовини, що використовується (температурою самоспалахування газо- чи пароповітряних сумішей або температурою тління волокнистих, дисперсних чи пористих твердих горючих матеріалів).

Температуру нагрівання електричного дроту при виникненні перевантаження розраховують за формулою:

$$t_{\text{ел}} = t_{\text{сн}} + \left(\frac{I_{\text{ф}}}{I_{\text{доп}}}\right) (t_{\text{елн}} - t_{\text{сн}}), \quad (8.24)$$

де $t_{\text{ел}}$ – фактична температура електричного дроту, °С;

t_{c_H} – нормативна температура середовища для прокладки даного електричного дроту, °С;

$t_{e_{лH}}$ – нормативна температура для даного електричного дроту [63], °С;

$I_{ф}$ – фактичний струм в електричному дроті, А;

$I_{доп}$ – допустимий електричний струм в електричному дроті, А.

Температуру нагрівання технологічного обладнання, наприклад, підшипника ковзання за відсутності мастила та примусового охолодження, температуру нагрівання стрічки транспортера при пробуксовуванні, температуру нагрівання електричних контактів при виникненні підвищеного перехідного опору розраховують за формулою:

$$t_{нагр} = t_c + \frac{P}{\alpha_{заг} S} \left(1 - e^{-\frac{\tau}{\tau_{ст.нагр}}} \right), \quad (8.25)$$

де $t_{нагр}$ – температура нагрівання поверхні, °С;

t_c – температура середовища, °С;

P – потужність нагрівання, Вт:

• при нагріванні електричних контактів: $P = I_{ф} \sum U_i$;

• при нагріванні підшипника ковзання: $P = \pi d f N n$;

$I_{ф}$ – фактичний електричний струм через контакт, А;

U_i – падіння напруги на кожному електричному контакті, В;

f – коефіцієнт тертя ковзання;

N – радіальна сила, що діє на підшипник, або сила натягу стрічки, Н;

d – діаметр вала або діаметр барабана транспортера, м;

n – частота обертання вала, s^{-1} ;

$\alpha_{заг}$ – загальний коефіцієнт тепловіддачі, $Вт \cdot м^{-2} \cdot К^{-1}$, який визначають за формулою:

• якщо $t_{нагр} \leq 60$ °С: $\alpha_{заг} = 4,07 \cdot \sqrt[3]{t_{нагр} - t_c}$,

• якщо $t_{нагр} > 60$ °С: $\alpha_{заг} = 11,63 e^{0,023 t_{нагр}}$.

S – площа поверхні теплообміну, $м^2$;

τ – фактичний час роботи, с;

$\tau_{ст.нагр} = \frac{c_p m}{\alpha_{заг} S}$ – стала часу нагрівання, с;

c_p – питома масова теплоємність металу, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

m – маса металу, кг.

Температуру $t_{\text{нагр}}$ беруть у першому наближенні для циклічного розрахунку методом послідовних наближень, поки різниця між прийнятою величиною і розрахованою не перевищуватиме 5 %. Практично, при $\tau = 5\tau_{\text{ст.нагр}}$ температура нагрівання поверхні досягає максимального значення, яке розраховують за формулою:

$$t_{\text{max}} \approx t_c + \frac{P}{\alpha_{\text{заг}} S}. \quad (8.26)$$

Із формули (8.25) можна визначити час нагрівання τ підшипника до заданої (критичної) температури залежно від потужності нагрівання і умов тепловіддачі:

$$\tau_{t_{\text{кр}}} = \tau_{\text{ст.нагр}} \ln \left[1 - (t_{\text{кр}} - t_c) \frac{\alpha_{\text{заг}} S}{P} \right], \text{ с.} \quad (8.27)$$

У деяких випадках джерелом запалювання при контакті з горючими матеріалами можуть виступати тіла, нагріті відкритим полум'ям чи продуктами горіння. Особливо небезпечними є електро- або газозварювальні ремонтні роботи металевих конструкцій. У цьому випадку температура тіла буде зростати не тільки в місці, на яке впливає тепловий імпульс, але і на певній відстані за рахунок високої теплопровідності металу.

Якщо таке тіло на певній відстані контактує з горючими матеріалами і через певний час температура тіла перевищить критичне значення (температуру самоспалахування або тління горючого матеріалу), то відбудеться запалювання.

Схематично зміну температури тіла, що проходить через шар теплоізоляції, представлено на рис. 8.17.

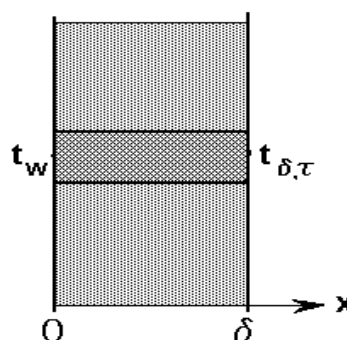


Рисунок 8.17 – Зміна температури тіла, що проходить через шар теплоізоляції

Як відомо [73], температуру тіла на відстані δ від місця впливу теплового імпульсу через час τ можна розрахувати за формулою:

$$\frac{t_w - t_{\delta,\tau}}{t_w - t_o} = \text{erf}(A_{\text{кр}}),$$

або

$$t_{\delta,\tau} = t_w - (t_w - t_o) \text{erf}(A_{\text{кр}}), \quad (8.28)$$

де $t_{\delta,\tau}$ – температура тіла на відстані δ через час τ ;
 t_w – стала температура поверхні тіла, на яку діє тепловий імпульс;
 t_o – початкова температура тіла;
 $\text{erf}(A_{\text{кр}})$ – функція Крампа, що визначається за таблицею 8.4.

Таблиця 8.4 – Значення Гаусова інтеграла помилок (функції Крампа)

| A | erf(A _{кр}) | A _{кр} | erf(A _{кр}) | A _{кр} | erf(A _{кр}) | A _{кр} | erf(A _{кр}) |
|------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 0,00 | 0,0000 | 0,50 | 0,5205 | 1,00 | 0,8427 | 1,50 | 0,9661 |
| 0,02 | 0,0216 | 0,52 | 0,5379 | 1,02 | 0,8508 | 1,52 | 0,9684 |
| 0,04 | 0,0451 | 0,54 | 0,5549 | 1,04 | 0,8586 | 1,54 | 0,9706 |
| 0,06 | 0,0676 | 0,56 | 0,5716 | 1,06 | 0,8661 | 1,56 | 0,9726 |
| 0,08 | 0,0901 | 0,58 | 0,5876 | 1,08 | 0,8733 | 1,58 | 0,9745 |
| 0,10 | 0,1125 | 0,60 | 0,6039 | 1,10 | 0,8802 | 1,60 | 0,9763 |
| 0,12 | 0,1348 | 0,62 | 0,6194 | 1,12 | 0,8868 | 1,62 | 0,9780 |
| 0,14 | 0,1569 | 0,64 | 0,6346 | 1,14 | 0,8931 | 1,64 | 0,9796 |
| 0,16 | 0,1790 | 0,66 | 0,6494 | 1,16 | 0,8991 | 1,66 | 0,9811 |
| 0,18 | 0,2009 | 0,68 | 0,6638 | 1,18 | 0,9048 | 1,68 | 0,9826 |
| 0,20 | 0,2227 | 0,70 | 0,6778 | 1,20 | 0,9103 | 1,70 | 0,9838 |
| 0,22 | 0,2443 | 0,72 | 0,6914 | 1,22 | 0,9155 | 1,72 | 0,9850 |
| 0,24 | 0,2657 | 0,74 | 0,7047 | 1,24 | 0,9205 | 1,74 | 0,9861 |
| 0,26 | 0,2869 | 0,76 | 0,7175 | 1,26 | 0,9252 | 1,76 | 0,9872 |
| 0,28 | 0,3079 | 0,78 | 0,7300 | 1,28 | 0,9297 | 1,78 | 0,9882 |
| 0,30 | 0,3286 | 0,80 | 0,7421 | 1,30 | 0,9340 | 1,80 | 0,9892 |
| 0,32 | 0,3491 | 0,82 | 0,7538 | 1,32 | 0,9381 | 1,90 | 0,9928 |
| 0,34 | 0,3694 | 0,84 | 0,7651 | 1,34 | 0,9419 | 2,00 | 0,9953 |
| 0,36 | 0,3893 | 0,86 | 0,7761 | 1,36 | 0,9456 | 2,10 | 0,9970 |
| 0,38 | 0,4090 | 0,88 | 0,7867 | 1,38 | 0,9460 | 2,20 | 0,9981 |
| 0,40 | 0,4284 | 0,90 | 0,7969 | 1,40 | 0,9523 | 2,30 | 0,9989 |
| 0,42 | 0,4475 | 0,92 | 0,8068 | 1,42 | 0,9554 | 2,40 | 0,9993 |
| 0,44 | 0,4662 | 0,94 | 0,8163 | 1,44 | 0,9583 | 2,50 | 0,9996 |
| 0,46 | 0,4847 | 0,96 | 0,8254 | 1,46 | 0,9611 | 2,60 | 0,9998 |
| 0,48 | 0,5027 | 0,98 | 0,8312 | 1,48 | 0,9637 | 2,70 | 0,9999 |

Аргумент функції Крампа $A_{\text{кр}}$ визначається співвідношенням:

$$A_{\text{кр}} = \frac{\delta}{2\sqrt{a_t \tau}}, \quad (8.29)$$

де $a_t = \frac{\lambda}{\rho c_p}$ – коефіцієнт теплопроводності матеріалу, на який діє тепловий імпульс.

Виходячи з рівнянь (8.28) та (8.29), можна визначити критичний час $\tau_{\text{кр}}$, через який температура тіла на заданій відстані досягне критичного значення. Для цього спочатку необхідно розрахувати функцію Крампа, що відповідає критичній температурі, визначити критичне значення аргументу $A_{\text{кр}}$ за табл. 8.4 і розрахувати критичний час:

$$\frac{t_w - t_{\text{кр}}}{t_w - t_o} = \text{erf}(A_{\text{кр}}), \quad A_{\text{кр}} = \frac{\delta}{2\sqrt{a_t \tau_{\text{кр}}}};$$

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{\delta^2}{4a_t A_{\text{кр}}^2}. \quad (8.30)$$

§ 8.3 Запалювання горючих систем електричними розрядами

Запалювання горючих газових сумішей електричної іскрою є досить поширеним видом вимушеного займання як при керованому, так і при некерованому горінні. За статистикою майже 25 % всіх пожеж виникають внаслідок теплових проявів електричної енергії, серед яких основними є короткі замикання, перегрівання горючих матеріалів, які знаходяться біля залишених без нагляду електронагрівальних приладів, струмові перевантаження, іскріння й електричні дуги, створення великих перехідних опорів та інші причини. Значна кількість аварій під час проведення технологічних процесів, в яких утворюються суміші газів, пари або пилу вибухонебезпечної концентрації, пов'язана із запалюванням горючого середовища електричними розрядами, які виникають внаслідок короткого замикання, розряду статичної або атмосферної електрики.

Розряди статичної електрики є найбільш поширеним імпульсом ініціювання горіння, який важко контролюється і тому є найбільш небезпечним. Електричні розряди виникають у будь-якому

технологічному процесі, в якому відбувається динамічна взаємодія діелектричних матеріалів, наприклад, під час використання ремінних передач від електродвигуна до механізмів, змішування, розпилення, подрібнення, механічної обробки, транспортування рідин або сипких матеріалів по трубопроводах тощо. Сприятливим середовищем для виникнення і накопичення зарядів є діелектричні рідини і дисперсні матеріали. У газах значні заряди не з'являються, однак часто виникають у димах і туманах, тобто на твердих і рідких частках, завислих у газовому середовищі, на поверхні яких може накопичуватися електричний заряд. Накопичення електричних зарядів і збільшення різниці потенціалів відбувається до моменту, коли напруженість поля не досягне критичного значення, за якого відбувається пробій газового середовища (приблизно $30 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$). Під впливом розряду статичної електрики може загорітися горюча суміш, яка утворилася в технологічному процесі.

Вибухи від розрядів статичної електрики відбуваються під час наповнення цистерн, резервуарів, паливних баків. Так, у 70-х роках двадцятого сторіччя було відмічено цілий ряд вибухів гігантських танкерів під час промивки танків за допомогою брандспойтів. Причиною цих вибухів вважають розряди статичної електрики, що виникали внаслідок дроблення струменя води й утворення в танку, що промивається, зарядженої хмари, яка складається із крапель води і нафти. Крім того, розряди статичної електрики явилися причиною 10 % всіх пожеж у резервуарних парках нафтопереробних заводів. Відмічено випадок, коли резервуар місткістю 220 тисяч літрів, заповнений до моменту виникнення пожежі на 190 тисяч літрів, внаслідок вибуху перелетів над шосе і залізницею. Подібні випадки відбуваються і під час пожеж залізничних цистерн.

Реальну небезпеку займання газопароповітряних сумішей являє “контактна” електризація людей, які працюють з рухомих діелектричним обладнанням. Різниця потенціалів між тілом людини і навколишніми металевими предметами може досягати значних величин – десятки тисяч вольт. При стиканні людини із заземленим обладнанням виникають іскри з енергією від 2,5 до 7,5 мДж.

Основною характеристикою ступеня електризації речовини є її питомий електричний опір. Речовини, у яких питомий електричний опір перевищує $1 \text{ МОм}\cdot\text{см}$, здатні електризуватися і потребують спеціальних заходів захисту. Захист від розрядів статичної електри-

ки вважають достатнім, якщо виключається можливість виникнення електричних розрядів з енергією 0,4–0,5 Вт. Основний спосіб запобігання накопиченню електричних зарядів – заземлення апаратури, яка проводить електрику, однак це тільки знижує імовірність електризації, але не запобігає появі розрядів повністю.

При електричному розряді в дуже малому об'ємі виділяється значна кількість енергії, це викликає локальне нагрівання суміші до значної температури (десятки тисяч градусів) безпосередньо в зоні його дії, але час цього впливу такий малий (тисячні долі секунди), що неможливо вважати його фізичним тілом навіть умовно і з цієї причини теорія запалювання нагрітим тілом тут є малозастосовною. Проте час теплової релаксації системи є достатньо великим, тому запалювання електричними іскрами можна розглядати з позиції термодинамічної рівноваги при миттєвому виділенні теплоти і більш повільному поширенні теплоти у навколишній простір.

Крім того, дія електричного розряду викликає інтенсивне збудження молекул та іонізацію простору, в якому відбувається розряд. При цьому утворюються активні молекули і радикали, які здатні стати активними центрами в ланцюгових реакціях і тим самим ініціювати виникнення процесу горіння.

Таким чином існує дві концепції іскрового запалювання: теплова й іонна. Розглянемо їх докладніше.

8.3.1 Теплова теорія запалювання електричними розрядами

Механізм запалювання горючих сумішей електричним розрядом набагато складніше теплового механізму запалювання нагрітим тілом. При електричному розряді в горючій суміші утворюється канал (певний об'єм газу), що має високу температуру (до десятків тисяч градусів). Необхідною умовою виникнення горіння при запалюванні електричним розрядом є вибух горючої суміші в іскровому об'ємі, проте така умова не є достатньою. Якщо теплота, яка виділяється при цьому, буде розсіюватися скоріше, ніж відбудеться вибух у сусідніх шарах горючої суміші, стійке горіння не виникне.

Розглянемо механізм вимушеного запалювання газових сумішей електричною іскрою з позиції теплової теорії запалювання, запропонованої Я.Б. Зельдовичем [12]. За тепловою теорією можливість займання горючої суміші визначається кількістю теплоти, яку передає розряд, а також розподілом цієї теплоти у часі та просторі.

При пропусканні через газ електричного розряду максимальна температура в його каналі є значно більшою, ніж температура горіння (порядку 20000 К), після чого його дія припиняється. Для спрощення приймають, що енергія розряду звільняється одним миттєвим імпульсом у межах малого об'єму, тобто розряд є крапковим і в момент часу $\tau = 0$ виділяє деяку кількість теплоти, рівну $Q_{\text{ел}}$ Дж. Подальші процеси протікають тільки в газовому об'ємі, нагрітому розрядом до високої температури, і хід процесу буде залежати від фізичних і хімічних властивостей саме газової суміші.

Порівняємо закономірності нагрівання електричним розрядом інертного газу і горючого газового середовища з однаковими теплофізичними властивостями. На рис. 8.18 схематично представлений розподіл температури в інертному (а) та горючому (б) газовому середовищі на різні моменти часу.

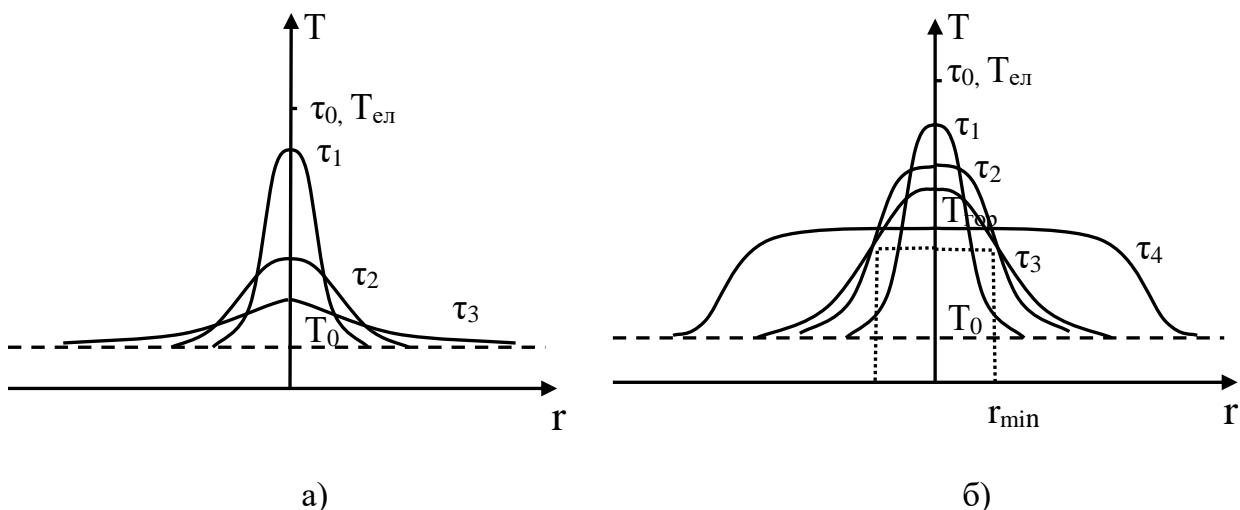


Рисунок 8.18 – Просторовий розподіл температур в інертному (а) та горючому (б) газовому середовищі

На рис. 8.18 (а) для інертного газу представлені криві просторового розподілу температури $T = f(r, \tau)$, де r – відстань від точки подачі імпульсу; τ – послідовні моменти часу $\tau_0 = 0$, $\tau_1 > 0$, $\tau_2 > \tau_1$ і т. п. У момент τ_0 газове середовище в межах малого об'єму розігріте до температури $T_{\text{ел}} \gg T_{\text{гор}}$. При цьому виникає теплова хвиля: енергія поступово поширюється по всьому об'єму системи за рахунок теплопровідності. У міру зростання радіуса розігрітої області температура середовища за заданого r зменшується, також зменшується максимальна температура в центрі зони розігрівання $T(r = 0)$.

За досить великих τ або r температури газу, що розігрівається, і навколишнього простору стануть рівними $T(r, \tau = \infty) = T_0$.

Рівняння нестационарної теплопровідності для інертного середовища з постійним коефіцієнтом теплопровідності має вигляд:

$$\frac{dT}{d\tau} = a_t \nabla^2 T,$$

де $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ – швидкість зміни температури системи в просторі (в напрямках координат x, y, z);
 a_t – коефіцієнт теплопровідності.

Перетворюючи дане рівняння у сферичну систему координат, для граничних умов $r = \infty, T = T_0, dT/dr = 0$ отримуємо розподіл температури навколо крапкового джерела теплоти у будь-якій точці суміші у часі:

$$T_{x,\tau} = T_0 + \frac{Q_{\text{ел}}}{c_p \rho (4\pi a_t \tau)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4a_t \tau}\right), \quad (8.31)$$

де T_0 – початкова температура газової суміші;
 c_p – середня теплоємність суміші;
 ρ – густина суміші;
 $Q_{\text{ел}}$ – кількість теплоти, що виділяється джерелом запалювання.

Розряд електрики у горючому середовищі ініціює протікання хімічної реакції, а отже викликає виділення теплоти, що додається до енергії початкового імпульсу. При цьому розподіл температури в газовому середовищі зміниться (рис. 8.18 (б)). Розширення зони нагрівання, в основному, буде відбуватися за рахунок розширення зони хімічної реакції. У міру зростання радіуса нагрітої сфери все більше зростає сумарна кількість теплоти, що виділилася, і, у зв'язку з цим, подальше пониження температури сповільнюється.

Якщо енергія початкового імпульсу є достатньою для відповідного нагрівання деякої критичної кількості горючого середовища, структура зони зміни температури стабілізується, встановлюється стаціонарний режим. Критичний для підпалювання об'єм розігрітого середовища і його температура визначаються необхідністю створення елемента полум'я, здатного надалі до самовільного поширення

ня. Теплота, що відводиться теплопровідністю у навколишнє середовище, при стаціонарному режимі компенсується тепловиділенням хімічної реакції; при цьому температура залишається постійною. Якщо тепловиділення при реакції перевищить тепловтрати, виникає стійкий фронт горіння. При подальшому поширенні полум'я початковий імпульс виявляється малим, а теплота, що виділилася при реакції, істотно перевищить початкову енергію розряду.

Проте, не кожний розряд породжує в горючому середовищі стаціонарне полум'я. Досвід показує, що це відбувається тільки у тому випадку, якщо енергія розряду E не менше деякого критичного значення E_{\min} . В іншому випадку не утвориться необхідний об'єм газового середовища, нагрітий до критичної температури, через те, що тепловіддача перевищить тепловиділення хімічної реакції у такому об'ємі, горюче середовище буде прогресивно охолоджуватися і реакція, що почалася в місці дії електричного розряду, припиниться. Стаціонарне полум'я не утвориться, виникаючий осередок горіння є нестійким і затухає.

Значення критичного об'єму сфери отримують із наступних міркувань. Якщо час охолодження нагрітого об'єму суміші від температури іскри до температури горіння є більшим або дорівнює часу хімічної реакції окиснення, то запалювання горючої суміші відбудеться. Нагріта до $T_{\text{гор}}$ сфера, яка знаходиться в холодному горючому середовищі, набуває властивостей незгасаючого елемента полум'я у тому випадку, коли її розміри мають порядок ширини фронту полум'я $\delta_{\text{фп}}$. Створення такого нагрітого об'єму дозволяє припустити, що сусідні шари суміші запалюються раніше, ніж нагрітий іскрою об'єм суміші остигне до температури нижче, ніж температура запалювання (тобто на величину *характеристичного інтервалу*

$\Theta = \frac{RT_{\text{гор}}^2}{E_{\text{акт}}}$ – інтервал температур, при якому швидкість хімічної реакції зменшиться в e разів). Тому E_{\min} дорівнює теплоті нагрівання від T_0 до $T_{\text{гор}}$ об'єму газу, радіус якого є рівним:

$$r_{\min} = 3,7\delta_{\text{фп}}, \quad (8.32)$$

де $\delta_{\text{фп}}$ – товщина фронту полум'я, яка визначається теплофізичними характеристиками газового горючого середовища і швидкістю поширення горіння $u_{\text{н}}$ у даному горючому середовищі $\delta_{\text{фп}} = a_t/u_{\text{н}}$.

Тоді кількість теплоти, що необхідна для нагрівання критичного об'єму суміші, прилеглої до зони впливу розряду, можна визначити як:

$$Q = \frac{4}{3} \pi r_{\min}^3 \rho c_p (T_{\text{гор}} - T_0). \quad (8.33)$$

Виражене через параметри горючої газової суміші та нормальну швидкість поширення полум'я, це рівняння дає співвідношення між критичною кількістю теплоти, необхідної для підпалювання сферичного об'єму горючої суміші з критичним розміром r_{\min} , і мінімальною енергією електричної іскри у вигляді:

$$E_{\min} \sim \frac{\lambda^3 (T_{\text{гор}} - T_0)}{u_n^3 \rho^2 c_p^2}, \quad (8.34)$$

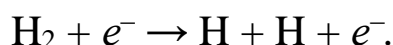
де λ – коефіцієнт теплопровідності горючої суміші;
 c_p – теплоємність горючої суміші за сталого тиску;
 ρ – густина горючої суміші;
 u_n – нормальна швидкість поширення полум'я;
 T_0 – початкова температура горючої суміші;
 $T_{\text{гор}}$ – температура горіння суміші.

Цей вираз дозволяє проаналізувати вплив різних фізико-хімічних параметрів горючої суміші на енергію вимушеного запалювання (див. § 8.3.3).

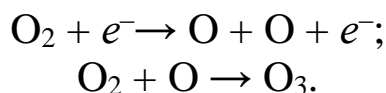
Існування граничної енергії має вирішальне значення для забезпечення вибухобезпеки. Однак, крім мінімальної енергії запалювання, для кожної горючої суміші існує граничне значення, до якого прагнуть межі запалювання за збільшення потужності джерела запалювання. Іскру, при якій критичні умови запалювання виявляються такими, що не залежать від подальшого зростання її потужності, називають *насиченою іскрою*. Використання насичених іскор у приладах по визначенню концентраційних меж поширення полум'я, а також температури спалаху рідин дає результати, які не відрізняються від результатів досліджень із використанням розжарених тіл або полум'я.

8.3.2 Іонна теорія запалювання електричними розрядами

Теорія іонного або холодного запалювання сумішей ґрунтується на припущенні, що при проходженні іскрового розряду, який представляє собою потік швидких електронів, відбувається зіткнення електронів із молекулами й утворюються активні частки (збуджені молекули, радикали, іони, вільні атоми). Джерелом цих реакцій є кінетична енергія електрона e^- , що при зіткненні перетворюється у внутрішню енергію молекули. Електророзряд використовують для генерування атомів із двоатомних молекул, наприклад:



Озон синтезується в умовах тихого розряду в озонаторі в результаті реакцій:



Іони, радикали стають активними центрами ланцюгової реакції, при якій сам процес взаємодії постачає в суміш нові активні центри. За досягнення певної потужності розряду концентрація активних центрів, що утворюються в зоні впливу розряду, досягає такого критичного значення, вище за яке загальна кількість активних центрів реакції, що утворюються, перевищує кількість активних центрів, що гинуть. Виникає розгалужена ланцюгова реакція, яка призводить до появи горіння.

Існування критичної потужності розряду іонна теорія пояснює тим, що за недостатньої енергії утворення активних центрів розгалуженої ланцюгової реакції не компенсує недостатнє розігрівання. Швидкість процесів розгалуження сильно залежить від температури, і при охолодженні середовища швидкість розгалуження різко сповільнюється, імовірність обриву ланцюга починає перевищувати імовірність розгалуження, й активні центри гинуть.

Крім очевидних фактів потужної іонізації газів у зоні електричного розряду й утворення сильно збуджених молекул, які сприяють інтенсивному протіканню хімічної реакції, на користь іонної теорії свідчать експериментальні дані. Так, якщо запалювальну здатність електричних іскор пов'язувати тільки з тепловим впливом іскрового розряду, то можна чекати, що їх запалювальна здатність

буде пропорційною квадрату сили електричного струму, оскільки відомо, що $Q \sim I^2 R t$. Однак дослідями встановлено, що запалювальна здатність електричної іскри є пропорційною першому ступеню сили електричного струму, що явно вказує на більший вплив іонного, а не теплового процесу в зоні впливу іскри.

Оскільки у процесі іскрового запалювання можна виділити елементи теплового й іонного механізмів, то можна вважати, що обидва вони є істотними. Питання полягає тільки в тому, який з них є домінуючим і за яких умов. Це необхідно знати для запобігання мимовільному запалюванню горючих газів з метою запобігання пожежам і вибухам паро-газоповітряних сумішей.

Такий параметр як мінімальна енергія запалювання є основним параметром, що характеризує пожежну небезпеку горючих речовин і матеріалів у всіх трьох агрегатних станах.

8.3.3 Фактори, що впливають на енергію запалювання

При іскровом запалюванні для кожного виду пального та суміші газів існує критична потужність електричного розряду, при якій суміш ще здатна запалитися: виникає фронт полум'я і відбувається його подальше поширення за межі зони запалювання. Мінімальна потужність електричного розряду є функцією виду горючої речовини, складу суміші та умов, в яких знаходиться горюча суміш (насамперед тиск, температура і швидкість руху газової суміші).

Вид горючої речовини

Мінімальна енергія запалювання сильно змінюється залежно від природи горючої речовини. Насамперед енергія запалювання залежить від агрегатного стану горючого матеріалу. Так, для підпалювання конденсованих горючих речовин (рідин або твердих матеріалів) необхідний такий запас теплової енергії іскри, щоб його вистачило на процес газифікації в самому матеріалі (внаслідок випаровування, розкладання або піролізу) і нагрівання й запалювання утвореної газоповітряної суміші, або на створення малого осередку гетерогенного горіння – тління, яке за певних умов може розвинутися і перейти у відкрите полум'яне горіння. Отже, небезпека тих чи інших джерел запалювання, які можуть викликати запалювання конденсованих горючих матеріалів, пов'язана з багатьма додатко-

вими факторами, а саме з температурою горючої рідини, її теплою випаровування, умов газообміну, а при підпалюванні твердих горючих матеріалів – з їх видом, вологістю, температурою, дисперсністю. Внаслідок цього індукційний період запалювання конденсованих речовин збільшується в сотні й тисячі разів.

Тому очевидно, що мінімальну енергію запалювання мають горючі газоповітряні й пароповітряні суміші. Саме вони є найбільш пожежо- і вибухонебезпечними. Проте і газоповітряні суміші мають великий діапазон зміни енергії запалювання. Наприклад, для водню мінімальна енергія запалювання становить 0,017 мДж, для етану – 0,24 мДж, а для аміаку – 680 мДж. Мінімальне значення енергії запалювання найбільш поширених вуглеводневих газоповітряних сумішей за стандартних умов відповідає $E_{\min} = 0,2\text{--}0,3$ мДж (рис. 8.20, табл. 8.5).

Склад горючої суміші

Енергія запалювання залежить від складу горючої суміші, а саме від концентрації горючої речовини, вмісту кисню в окисному середовищі і домішок негорючих компонентів.

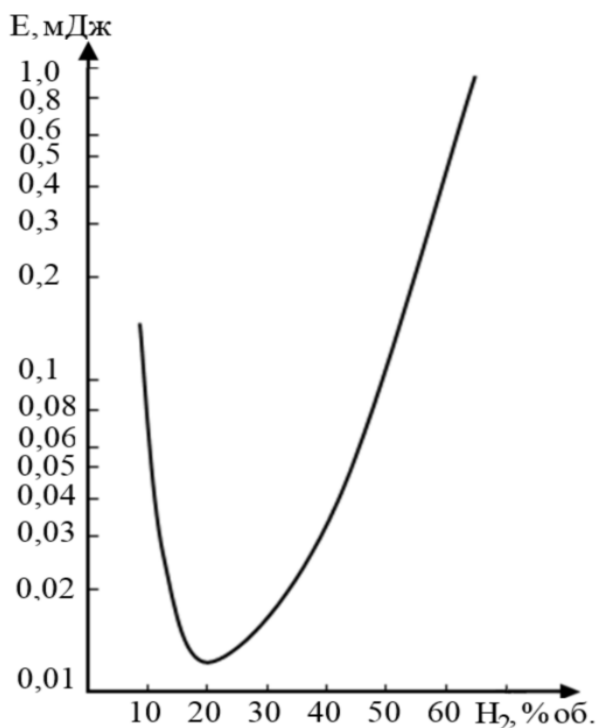


Рисунок 8.19 – Енергія запалювання сумішей водню з повітрям за різного вмісту водню за стандартних умов

Як відомо запалювання сумішей горючих газів або пари з повітрям можливе лише за певних концентрацій горючої речовини (див. § 5.2). Найлегше запалюються суміші, склад яких є близьким до стехіометричного (винятком є аерозолі, для яких мінімальна енергія запалювання спостерігається у систем із збільшеним вмістом горючої речовини).

На рисунках 8.19, 8.20 представлено залежність підпалюючої енергії електричного розряду від концентрації горючої речовини в суміші з повітрям за стандартних умов.

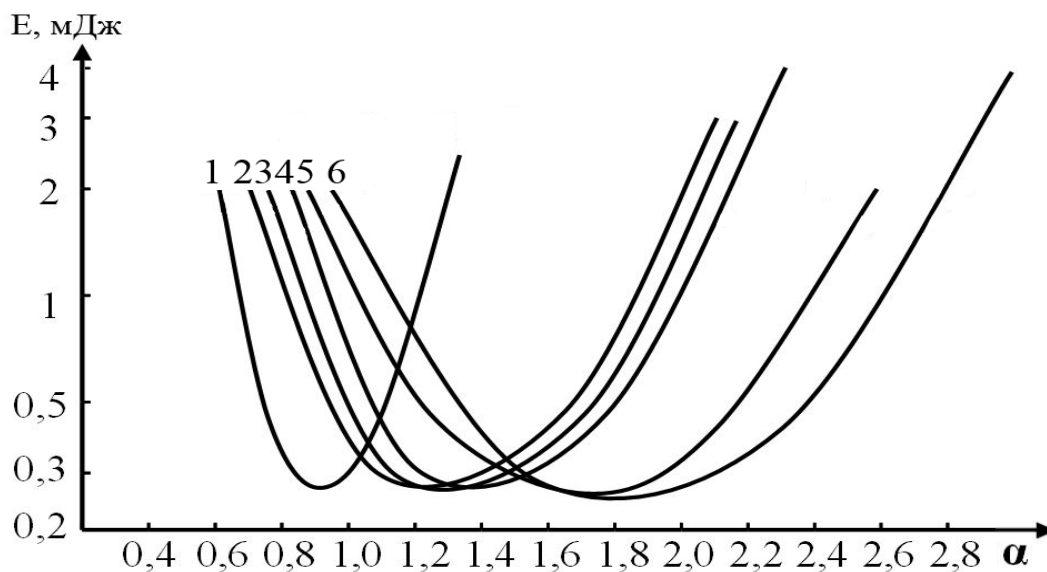


Рисунок 8.20 – Енергія запалювання сумішей горючих речовин із повітрям залежно від складу суміші (коефіцієнту надлишку повітря α):
 1 – гептан; 2 – гексан; 3 – бутан; 4 – пропан; 5 – етан; 6 – метан

Отже, для всіх горючих речовин залежність енергії запалювання від концентрації горючої речовини має параболічну форму, мінімум якої відповідає стехіометричним сумішам, а максимальні значення відповідають концентраційним межам поширення полум'я.

Збільшення *вмісту кисню в окисному середовищі* призводить до різкого збільшення швидкості реакції окиснення й інтенсивності тепловиділення в реагуючому об'ємі, що, в свою чергу, зумовлює зменшення енергії запалювання горючих сумішей.

У табл. 8.5 представлені мінімальні енергії запалювання різних горючих газів у стехіометричній суміші з повітрям і чистим киснем за стандартних умов.

Таблиця 8.5 – Мінімальна енергія запалювання газових сумішей за стандартних умов

| Горюча речовина | Мінімальна енергія запалювання E_{\min} , мДж | |
|--------------------|-------------------------------------------------|------------------|
| | у повітрі | у кисні |
| Метан | 0,42 | 0,0038 |
| Етан | 0,25 | 0,0019 |
| Пропан | 0,24 | 0,002 |
| Ацетилен | 0,019 | $\approx 0,0003$ |
| Водень | 0,017 | $\approx 0,0003$ |
| Оксид карбону (II) | 8 | - |

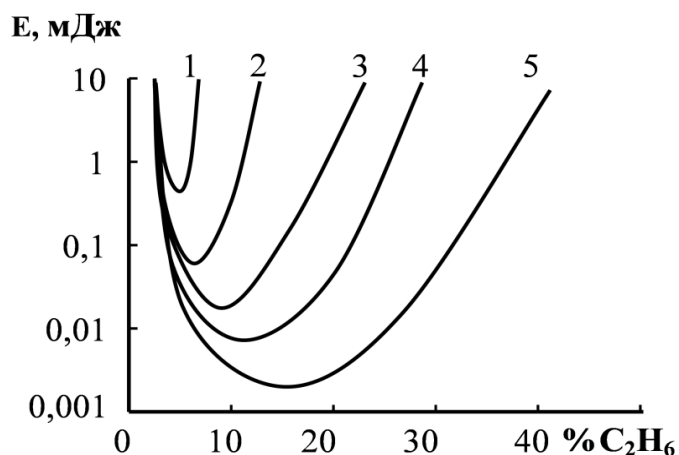


Рисунок 8.21 – Енергія запалювання суміші етану з окисним середовищем ($N_2 + O_2$) за різного вмісту кисню

1 – 21 % O_2 ; 2 – 35 % O_2 ; 3 – 50 % O_2 ;
4 – 67 % O_2 ; 5 – 100 % O_2

Таким чином, експериментальні данні показують, що перехід від повітря до чистого кисню як окисного середовища зумовлює зменшення мінімальної енергії запалювання більшості горючих речовин приблизно на 2 порядки, а отже різке збільшення пожежної небезпеки таких сумішей.

Як відомо, зменшення пожежної небезпеки можна досягти шляхом введення в горючі суміші *негорючих компонентів*.

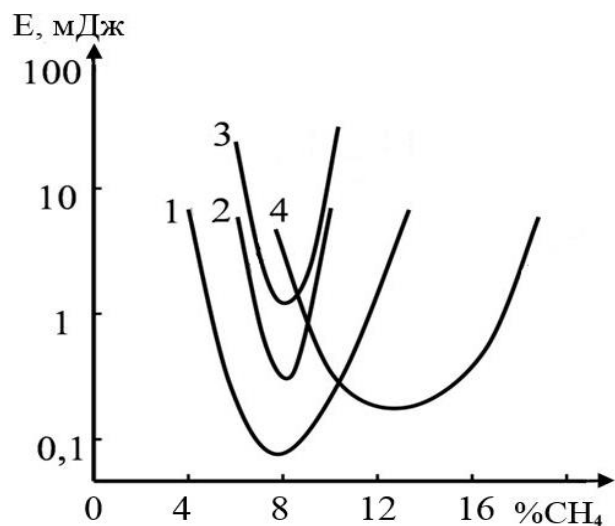


Рисунок 8.22 – Мінімальна енергія запалювання кисневих сумішей метану з негорючими газами

1 – $O_2/(O_2 + Ar) = 0,21$;
2 – $O_2/(O_2 + N_2) = 0,21$;
3 – $O_2/(O_2 + He) = 0,21$;
4 – $O_2/(O_2 + CO_2) = 0,35$

Наприклад, за тиску 100 кПа метаноповітряна суміш стехіометричного складу має мінімальну енергію запалювання 0,42 мДж, а метанокиснева суміш – всього 0,004 мДж.

На рис. 8.21 представлено енергії запалювання сумішей етану з окисним середовищем ($N_2 + O_2$) за різного вмісту кисню за стандартних умов.

Так, введення різних негорючих газів у метанокисневу суміш призводить до збільшення енергії запалювання (рис. 8.22). Чим більші теплоємність або теплопровідність негорючого газу, тим більше ускладнюється процес запалювання й енергія для цього потрібна більша.

Для конденсованих горючих матеріалів така закономірність так само виконується. Енергія запалювання інгібованих пластмас або пластмас із додаванням негорючих речовин значно вища, ніж у чистих полімерів.

Умови, в яких знаходиться горюча суміш

Суттєво на енергію запалювання впливає *тиск газового середовища*. За збільшення початкового тиску в горючій суміші відстань між молекулами реагуючих речовин зменшується, швидкість хімічного перетворення зростає, інтенсивність тепловиділення в реагуючому об'ємі збільшується, а отже мінімальна енергія запалювання зменшується.

На рис. 8.23 та у табл. 8.6 наведено зміну мінімальної енергії запалювання деяких мастильних матеріалів у суміші з киснем при збільшенні тиску в системі до 5 атмосфер.

Дані рис. 8.23 показують, що збільшення тиску у 10 разів (від 0,5 атм.) зменшує енергію запалювання масла ІС-20 у 3,5 рази.

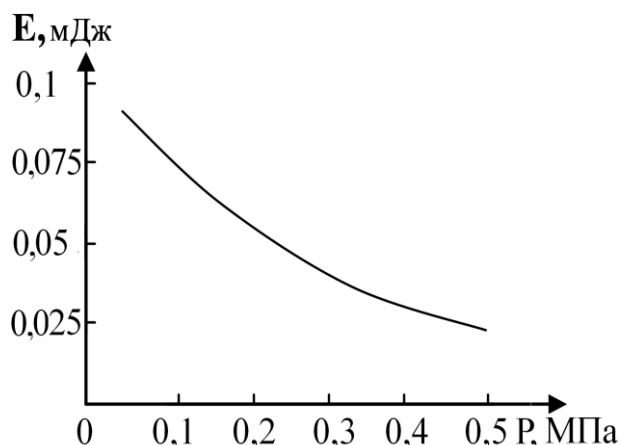


Рисунок 8.23 – Залежність мінімальної енергії запалювання масла ІС-20 у кисні від тиску

Таблиця 8.6 – Енергія запалювання у рідкому кисні за різних тисків

| Матеріал | E _{min} , мДж, за тиску в системі | | | |
|---------------|--------------------------------------------|----------|----------|----------|
| | 100, кПа | 200, кПа | 350, кПа | 400, кПа |
| Масило ВМ-4 | 11,5 | 2,12 | 0,9 | - |
| Змазка НП-271 | 11,5 | 2,12 | - | 0,9 |

За зниження тиску енергія запалювання збільшується. Так, за стандартних умов мінімальна енергія запалювання ацетилену становить 0,019 мДж (див. табл. 8.5), а при 70 кПа вона досягає 620 Дж, а при 65 кПа ацетилен вже не підпалюється. Для пропаноповітряних сумішей стехіометричного складу при нормальному тиску енергія вимушеного запалювання дорівнює 0,2 мДж, при тиску 30 кПа вона зростає до 2 мДж, а при зниженні тиску до 20 кПа зростає до 6 мДж.

Зі збільшенням *початкової температури* горючої суміші енергія запалювання зменшується через зменшення тепловтрат від прогрітої сфери газу, прилеглої до точки ініціювання горіння, до вихідної системи.

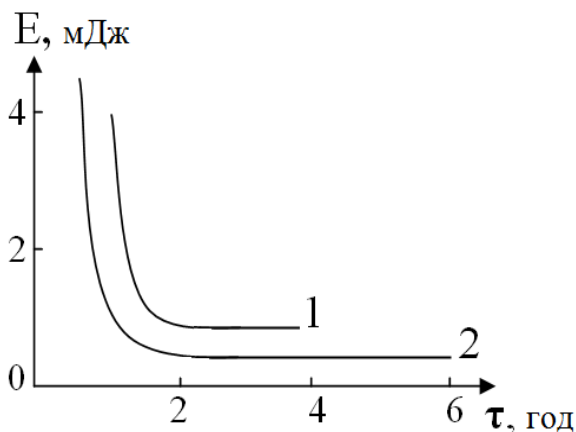


Рисунок 8.24 – Енергія запалювання мастила ІС-20 у кисні від часу витримки за температур: 1 – $t = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $t = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 8.24 представлено залежність мінімальної енергії запалювання мастила ІС-20 від часу його витримки у кисні та температури. Графік показує, що спостерігається зменшення енергії запалювання зі збільшенням часу витримки мастила та його температури, але не менше певного мінімального значення.

У роботі [104] за результатами обробки експериментальних та довідкових даних запропоновано формулу перерахунку мінімальної енергії запалювання органічних речовин за підвищених температур середовища в діапазоні до температури самоспалахування відносно E_{\min}° , яку визначено за нормальних умов:

$$E_{\min} = E_{\min}^{\circ} \left(1 - \frac{T_{\text{поч}} - 273}{T_{\text{сц}} - 273} \right), \text{ Дж}, \quad (8.35)$$

де E_{\min}° – мінімальна енергія запалювання горючої речовини за нормальних умов, Дж.

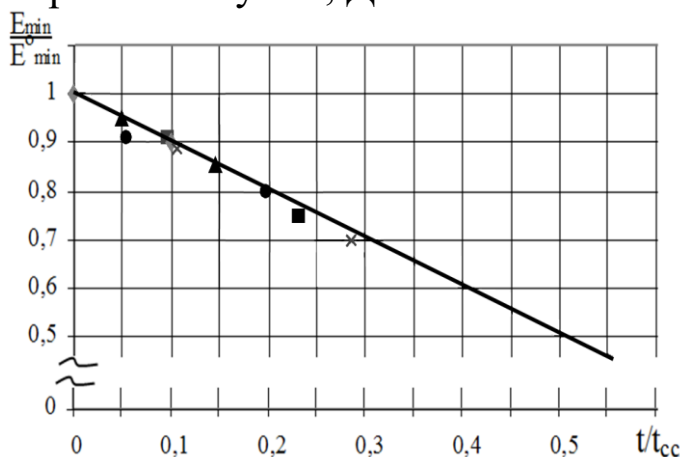


Рисунок 8.25 – Залежність мінімальної енергії запалювання органічних речовин від температури системи у відносних координатах

— - за розрахунком (формула 8.35);
 ◆, ●, ▲, ■, × - експериментальні дані відповідно для циклогексану, ацетону, ізопропилового спирту, пентану, гексану

На рис. 8.25 показано у відносних координатах зменшення мінімальної енергії запалювання деяких органічних речовин, отриманих за нормальних умов та у разі збільшеної температури середовища в діапазоні значень до температури самоспалахування.

Похибка розрахунку за формулою (8.35) не перевищує 3 % та дає коефіцієнт кореляції 0,999.

Зі збільшенням *швидкості потоку* газової горючої суміші енергія запалювання зростає через збільшення інтенсивності тепловтрат. Оцінимо кількісно вплив руху газового потоку. Візьмемо середню тривалість впливу електричної іскри 10 мкс, а характеристичний час теплових процесів при вимушеному запалюванні газових сумішей приймемо рівним характеристичному часу хімічної реакції 100 мс. Тоді при швидкості потоку $100 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ газова суміш зміститься від осі проскоку іскри на відстань в 10 мм, тобто в 10 разів більше характеристичного діаметра початкового об'єму розігрітої газової суміші, а при швидкості газу всього $10 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ – на відстань в 1 мм, тобто на величину, цілком порівняну з критичним радіусом сфери розігрітого газу. Тому при розгляданні запалювання рухомих горючих сумішей вводять поправку на П-подібну форму розігрітої зони та інші фактори (наприклад, турбулентність руху), що впливають на умови теплообміну, режим горіння та ін. Очевидно, що для займання рухомих газових сумішей необхідна більша потужність електричної іскри, пропорційна об'єму суміші, що нагрівається.

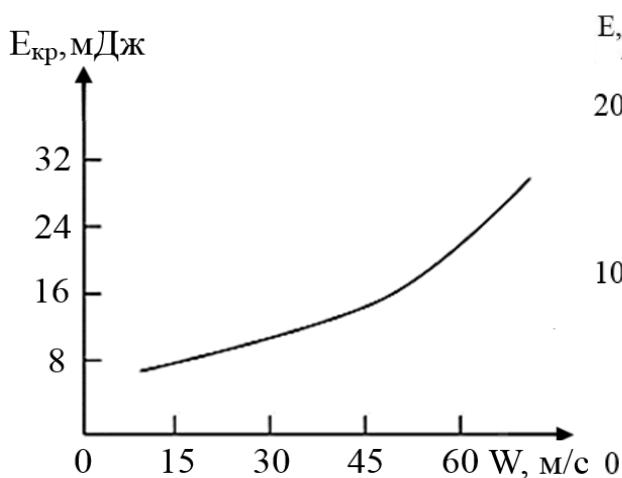


Рисунок 8.26 – Залежність мінімальної енергії запалювання пропанової суміші від швидкості руху суміші за тиску 20 кПа

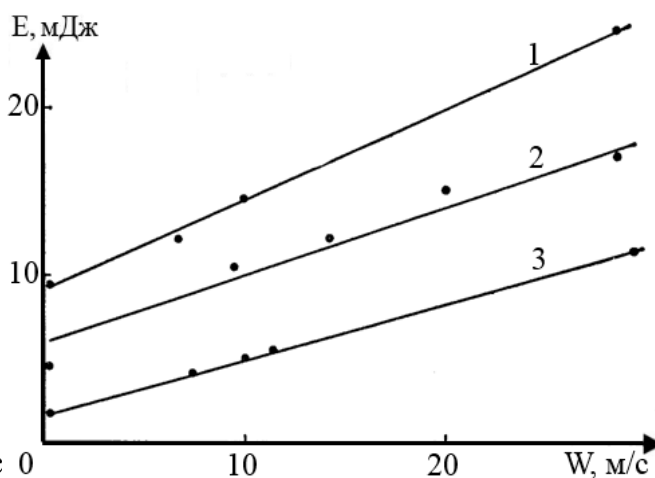


Рисунок 8.27 – Залежність енергії запалювання потоку аерозолі від його швидкості:
1 – полівінілбутираль; 2 – поліпропілен;
3 – полістирол

Експериментальні дослідження показали, що енергія займання рухомих газів і енергія займання нерухомої суміші того самого складу можуть бути пов'язані таким приблизним співвідношенням:

$$E_{\text{рух}} = E_{\text{min}}^{\circ} + AW_{\text{рух}}^{2,5},$$

де $E_{\text{рух}}$ – енергія займання горючої суміші, що рухається;
 E_{min}° – енергія займання нерухомої суміші того ж складу;
 $W_{\text{рух}}$ – швидкість руху газової суміші.

Графічно ця залежність представлена на рис. 8.26.

Така сама залежність спостерігається і для пилоповітряних сумішей деяких полімерних матеріалів (рис. 8.27).

8.3.4 Визначення спроможності електричних розрядів до підпалювання

Для оцінки ступеня пожежо- та вибухобезпеки тих чи інших технологічних процесів виробництв, при експертизі проектів та пожеж нерідко потрібно знати значення критичних енергій запалювання конкретних видів горючих сумішей, речовин і матеріалів. За умови запалювання горючої системи електричним розрядом, як параметр, що характеризує пожежонебезпечні властивості системи, приймають граничне найменше значення енергії розряду E_{min} , починаючи з якого суміш горючої речовини з повітрям оптимального складу здатна запалюватися з подальшим поширенням полум'я на весь об'єм з ймовірністю 0,01.

Мінімальну енергію запалювання визначають експериментально за допомогою достатньо складного обладнання [29]. Сутність методу полягає в запалюванні із заданою вірогідністю газо-, паро- або пилоповітряної суміші різної концентрації електричним розрядом конденсатора різної енергії і виявленні мінімального значення енергії запалювання після обробки експериментальних даних.

Мінімальною енергією запалювання E_{min} газу, пари або аерозолю даної речовини в повітрі називають найменшу енергію конденсатора, при розряді якого через повітряний проміжок виникає іскра, що запалює стехіометричну суміш даної речовини з повітрям з ймовірністю 0,01.

Для деяких речовин значення мінімальної енергії запалювання, що визначено експериментально, наведені в довідковій літературі. Проте, у довідниках такі дані для більшості нових видів горючих матеріалів відсутні, тому виникає необхідність аналітичного розрахунку цього параметру.

Розрахункове визначення мінімальної енергії запалювання горючої речовини можливе на основі порівняльного методу з використанням такого параметра як нормальна швидкість поширення горіння за співвідношенням:

$$\frac{E_{\min_1}}{E_{\min_2}} = \frac{u_{H_2}^2}{u_{H_1}^2}, \quad (8.36)$$

де E_{\min_1} , E_{\min_2} – мінімальна енергія запалювання відповідно речовин 1 і 2;

u_{H_1} , u_{H_2} – нормальна швидкість поширення горіння речовин 1 і 2.

Ця формула є тим точнішою, чим ближчими за будовою є речовини, які порівнюються. Прийнято як стандартну речовину використовувати нормальний бутан, у якого $E_{\min} = 0,25$ мДж, а $u_H = 0,379$ м·с⁻¹, тоді мінімальну енергію запалювання інших газів і парів у повітрі за стандартних умов можна розрахувати за формулою:

$$E_{\min} = \frac{0,036}{u_H^2}, \text{ мДж.} \quad (8.37)$$

Для орієнтовного розрахунку E_{\min} парів та газів у повітрі можна використовувати значення критичного діаметра трубки $d_{кр}$ (критичного зазору), за якого не можливе поширення полум'я в горючій суміші, за формулою:

$$E_{\min} = \frac{\pi}{6} d_{кр}^3 q_{Гс}, \text{ Дж,} \quad (8.38)$$

де $d_{кр}$ – величина критичного зазору, м;

$q_{Гс}$ – питома кількість теплоти, необхідна для нагрівання горючої суміші від початкової температури до температури самоспалахування, Дж·м⁻³.

Через незначний вміст горючої речовини у стехіометричній суміші з повітрям питому кількість теплоти, що необхідна для нагрівання горючої суміші від початкової температури до температури

ри самоспалахування, розраховують як теплоту, що витрачається на таке саме нагрівання повітря:

$$Q_{\text{Гс}} = Q_{\text{Пов.}}$$

Значення $q_{\text{Пов}}$ можна розрахувати за формулою:

$$Q_{\text{Пов}} = \int_{t_{\text{Поч}}}^{t_{\text{Сс}}} c_{\text{Рпов}}'' dt, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}, \quad (8.39)$$

де $c_{\text{Рпов}}''$ – ізобарна питома об'ємна теплоємність повітря, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$.

Для того щоб розрахувати теплоту $q_{\text{Пов}}$, яка витрачається на нагрівання повітря, необхідно урахувати залежність ізобарної питомої об'ємної теплоємності повітря від температури та вологості або скористатися даними, наведеними у табл. 8.7.

Таблиця 8.7 – Залежність об'ємної теплоємності вологого повітря й кількості теплоти, що витрачається на нагрівання 1м^3 повітря від $20\text{ }^\circ\text{C}$, від температури

| $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $c_{\text{Рпов}}''$, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ | $Q_{\text{пов}}$, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-3}$ | $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $c_{\text{Рпов}}''$, $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$ | $Q_{\text{пов}}$, $\text{кДж} \cdot \text{м}^{-3}$ |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 20 | 1211 | | 200 | 765 | 169,1 |
| 30 | 1171 | 11,9 | 250 | 700 | 204 |
| 40 | 1134 | 23,4 | 300 | 644 | 236,3 |
| 50 | 1098 | 34,6 | 350 | 600 | 266,3 |
| 60 | 1055 | 45,4 | 400 | 560 | 294,3 |
| 70 | 1034 | 55,8 | 500 | 501 | 344,4 |
| 80 | 1009 | 66,2 | 600 | 450 | 384,4 |
| 90 | 977 | 75,9 | 700 | 411 | 430,5 |
| 100 | 955 | 85,56 | 800 | 380 | 468,5 |
| 120 | 906 | 103,6 | 900 | 353 | 503,8 |
| 140 | 865 | 121,3 | 1000 | 328 | 536,6 |
| 160 | 829 | 137,9 | 1100 | 308 | 567,4 |
| 180 | 796 | 153,8 | 1200 | 290 | 596,4 |

У графічному відображенні дані табл. 8.7 представлено на рис. 8.28 як залежність об'ємної ізобарної теплоємності вологого повітря від температури за тиску $101,3\text{ кПа}$.

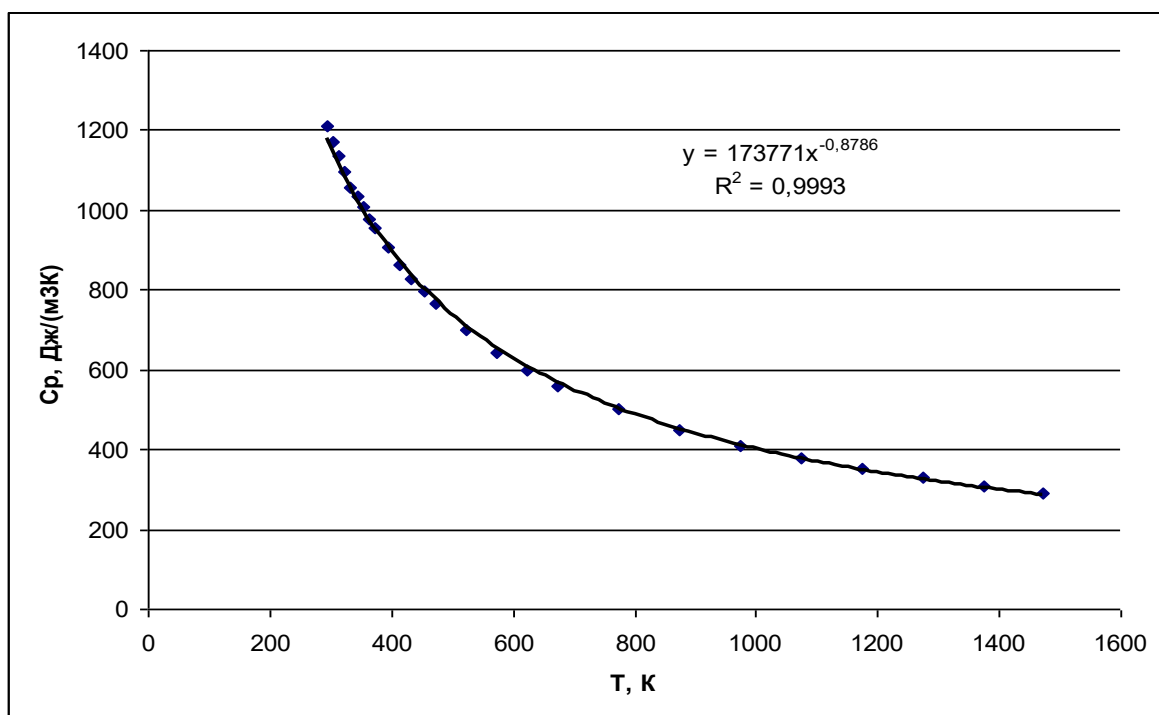


Рисунок 8.28 – Залежність об'ємної теплоємності вологого повітря від температури

Математична обробка даних, наведених у табл. 8.5 і на рис. 8.28, дозволяє отримати апроксимаційну залежність об'ємної теплоємності вологого повітря від температури у вигляді формули:

$$c_{p_{\text{пов}}}'' = 173771 \cdot T^{-0,88}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (8.40)$$

Тоді рівняння (8.39) з урахуванням (8.40) прийме вигляд:

$$q_{\text{пов}} = \int_{T_{\text{поч}}}^{T_{\text{сс}}} c_{p_{\text{пов}}}'' dT = 1,45 \cdot 10^6 \left(T_{\text{сс}}^{0,12} - T_{\text{поч}}^{0,12} \right), \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}. \quad (8.41)$$

Тобто, підставляючи (8.41) у (8.38) можна отримати:

$$E_{\text{min}} = 7,6 \cdot 10^5 d_{\text{кр}}^3 \left(T_{\text{сс}}^{0,12} - T_{\text{поч}}^{0,12} \right), \text{ Дж}. \quad (8.42)$$

Розрахунок E_{min} за формулою (8.42) дає можливість враховувати будь-яку початкову та кінцеву температуру нагрівання (температуру самоспалахування $T_{\text{сс}}$).

Значення мінімальної енергії запалювання використовують при розробці заходів щодо забезпечення пожежовибухобезпечних умов переробки горючих речовин та електростатичної безпеки технологічних процесів відповідно до вимог [84].

Безпечним вважають розряд електрики, який має енергію, меншу, ніж 40 % від E_{\min} :

$$E_{\text{без}} = 0,4E_{\min}. \quad (8.43)$$

§ 8.4 Підпалювання горючих речовин променистим потоком тепла від полум'я

У самостійну групу джерел запалювання виділяють відкрите полум'я та розжарені продукти горіння, які є небезпечними не тільки під час безпосереднього контакту з горючою системою, через те що температура полум'я завжди є вищою за температуру самоспалахування більшості горючих речовин, але і внаслідок випромінювання тепла, що може нагріти горючу систему до критичної температури (температури самоспалахування або тління).

Пожежна небезпека полум'я зумовлена інтенсивністю теплового впливу (густиною теплового потоку), який визначається температурою зони горіння, площею теплосприйняття горючої речовини (взаємним розташуванням) та часом впливу на горючу систему.

Густина теплового потоку визначають за формулою:

$$q = \varepsilon \sigma (T_{\text{пол}}^4 - T_{\text{гр}}^4) \Psi, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (8.44)$$

де ε – приведений ступінь чорноти системи “полум'я – поверхня горючої речовини” (відносний коефіцієнт теплового випромінювання);

σ – стала випромінювання Больцмана;

$T_{\text{пол}}$ – температура полум'я;

$T_{\text{гр}}$ – температура поверхні горючої речовини;

Ψ – кутовий коефіцієнт опромінення.

У табл. 8.8 наведені типові середні температури дифузійного полум'я деяких матеріалів.

Таблиця 8.8 – Температури полум'я деяких матеріалів або пожежо-небезпечних операцій

| Матеріал, що горить, пожежо-небезпечна операція | Температура полум'я (*тління), °С |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Горючі рідини | 880–1000 |
| Деревина, пиломатеріали | 1000–1100 |
| Природні та зріджені гази | 1200–1500 |
| Газове зварювання | 3150 |
| Газова різка металу | 1350 |
| Цигарка, сигарета | 320–460* |
| Сірник | 620–640 |

У загальному випадку приведений ступінь чорноти системи ε залежить від ступеня чорноти поверхонь факела (ε_1) і тіла, що опромінюється, (ε_2), а також від взаємного розташування цих тіл. У більшості ситуацій (за умови просторового рознесення тіл) приведений ступінь чорноти такої системи дорівнює:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \varepsilon_2. \quad (8.45)$$

Типові значення ступеня чорноти деяких матеріалів та полум'я при горінні різних речовин наведені у табл. 8.9.

Таблиця 8.9 – Ступінь чорноти деяких матеріалів та полум'я при горінні різних речовин

| Матеріал | ε | Полум'я | ε |
|--------------------------------------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| Сталь ($t = 200\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,8 | Безбарвне полум'я газів | 0,3 |
| Сталь ($t = 900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,56 | Полум'я газових фонтанів | 0,4 |
| Чавун ($t = 200\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,7 | Полум'я вугілля | 0,5 |
| Бетон ($t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,63 | Полум'я деревини, торфу | 0,7 |
| Цегла ($t = 11000\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,8 | Полум'я мазуту | 0,85 |
| Деревина, папір ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,85 | Полум'я бензину | 0,95–0,99 |
| Гума (за $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$) | 0,9 | | |

Кутовий коефіцієнт опромінення Ψ визначають із припущення, що поверхня випромінювача або полум'я є прямокутником з площиною паралельною площині опромінення. Розбивають площину випромінювача на базові прямокутники, і визначають коефіцієнт опромінення як суму базових коефіцієнтів опромінення ψ' (рис. 8.29).

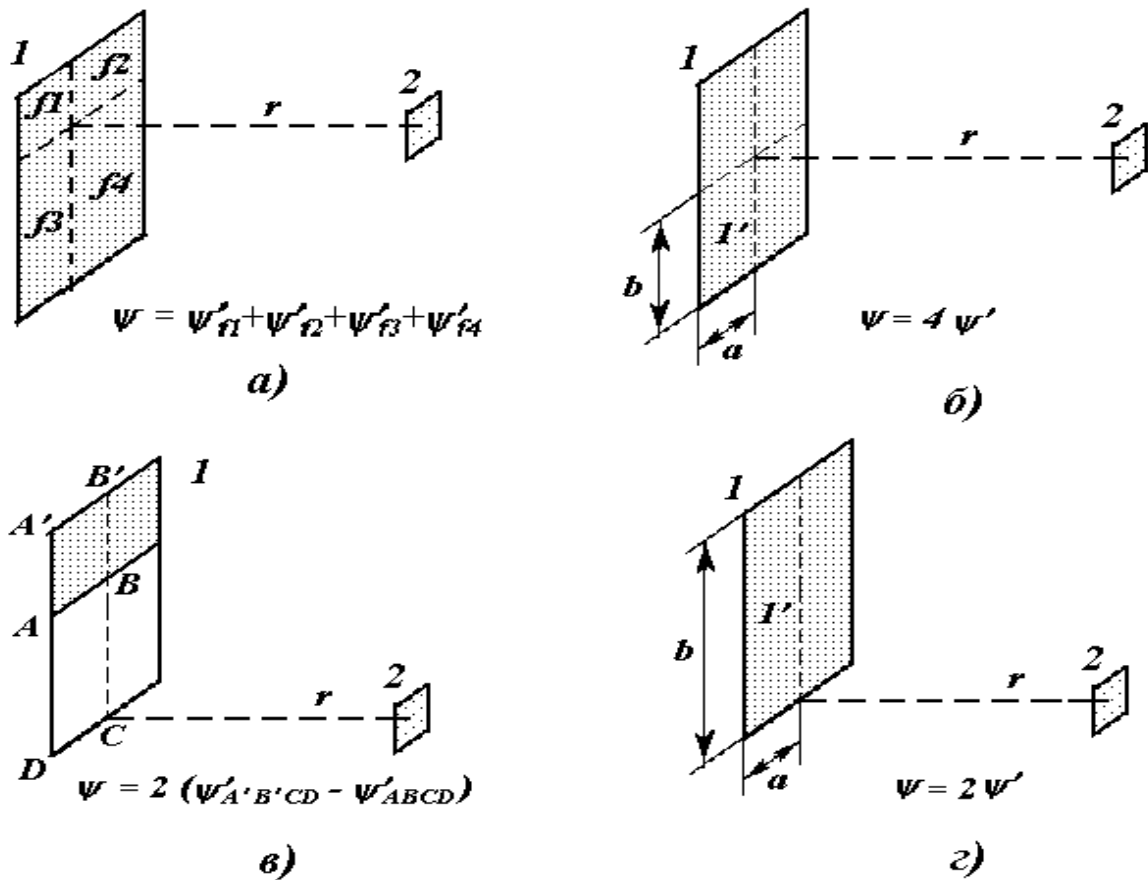


Рисунок 8.29 – Схема базової задачі променистого теплообміну

а) – г) – варіанти взаємного розташування випромінювача та об'єкта, що опромінюється;

1 – базова площина випромінювача; 2 – об'єкт, що опромінюється

Базовий коефіцієнт ψ' розраховують за формулою:

$$\psi' = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{a}{\sqrt{a^2 + r^2}} \arctg \frac{b}{\sqrt{a^2 + r^2}} + \frac{b}{\sqrt{b^2 + r^2}} \arctg \frac{a}{\sqrt{b^2 + r^2}} \right], \quad (8.46)$$

де a, b – розміри базового прямокутника, на які розбивають площину випромінювача (рис. 8.29);

r – відстань між площинами 1 та 2.

Арктангенс у формулі (8.46) вимірюють у радіанах.

За великих відстаней між поверхнями 1 та 2, тобто за умов $r \gg a$ та $r \gg b$, з відносною точністю функцію ψ' можна розрахувати за формулою:

$$\psi' = \frac{ab}{\pi r^2}. \quad (8.47)$$

Розраховавши величину теплового потоку за формулою (8.44), можна знайти температуру на поверхні тіла, що опромінюється, через заданий проміжок часу:

$$t(\tau) = t_o + 2 \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{a_t \tau}{\pi}}. \quad (8.48)$$

Існує взаємозв'язок між значенням густини теплового потоку і часом, через який може виникнути горіння речовин (температура поверхні тіла досягне критичного значення):

$$\tau_{кр} = \frac{\pi \lambda^2 (t_{кр} - t_o)^2}{4 a_t q^2}. \quad (8.49)$$

Експериментальні значення критичної густини теплового потоку $q_{кр}$ за певного часу опромінення для деяких найбільш поширених твердих горючих матеріалів наведені у табл. 8.10.

Таблиця 8.10 – Критична густина теплового потоку $q_{кр}$ залежно від часу опромінювання для різних речовин

| Речовина | $q_{кр}$ за тривалості опромінювання, кВт·м ⁻² | | |
|----------|-----------------------------------------------------------|-------|--------|
| | 3 хв. | 5 хв. | 15 хв. |
| бавовна | 11,0 | 9,7 | 7,5 |
| торф | 16,6 | 14,3 | 9,8 |
| деревина | 18,8 | 16,9 | 13,9 |
| пластик | 21,6 | 19,1 | 15,4 |
| гума | 22,6 | 19,2 | 14,8 |
| вугілля | – | 35,0 | 35,0 |

Приклади розв'язання задач

Задача 1. Розрахувати мінімальну енергію запалювання повітряної суміші бутилхлориду за стандартних умов. Визначити безпечну енергію розряду електрики для даної суміші.

Розв'язання

1. Визначаємо за довідником [35] для бутилхлориду C_4H_9Cl температуру самоспалахування і безпечний експериментальний максимальний зазор: $t_{cc} = 460 \text{ }^\circ\text{C} = 733 \text{ K}$, $БЕМЗ = 1,06 \text{ мм} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

2. Розраховуємо теплоту, що витрачається на нагрівання повітря від початкової температури 298 K до температури самоспалахування, за формулою (8.41):

$$q_{нов} = 1,45 \cdot 10^6 (733^{0,12} - 298^{0,12}) = 0,33 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}.$$

3. Розраховуємо мінімальну енергію запалювання горючої суміші за формулою (8.38) з урахуванням, що $d_{кр} = 2 \cdot БЕМЗ$:

$$E_{min} = 0,5 \cdot 0,33 \cdot 10^6 \cdot (1,06 \cdot 2 \cdot 10^{-3})^3 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}.$$

4. Розраховуємо безпечну енергію розряду електрики за формулою (8.43):

$$E_{без} = 0,4 \cdot 1,57 \cdot 10^{-3} = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}.$$

Висновок: розрахована мінімальна енергія запалювання повітряної суміші бутилхлориду за стандартних умов дорівнює $1,57 \text{ мДж}$, що відрізняється від експериментального значення на $26,6 \%$ (згідно [35] $E_{min \text{ експ}} = 1,24 \text{ мДж}$).

Задача 2. Визначити можливість запалювання сіна при короткому замиканні алюмінієвих дротів, що проходять на висоті 2 м .

Розв'язання

1. Визначаємо параметри запалювання сіна за довідником [35]: $t_{мл} = 204 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_{min} = 260 \text{ мДж}$.

2. Визначаємо максимальну температуру і діаметр іскри короткого замикання за таблицею 8.3 й теплофізичні характеристики

алюмінію за довідником [32]: $t_{\text{ноч}} = 2500 \text{ }^\circ\text{C} = 2773 \text{ K}$; $t_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $d_i = 3 \text{ мм} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; $\rho_i = 2550 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; $c_p^{\text{розпл}} = 1140 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3. Розраховуємо масу іскри, припускаючи, що іскра має сферичну форму (крапля):

$$m_i = \frac{3,14}{6} (3 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 2550 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ кг.}$$

4. Розраховуємо швидкість та час польоту іскри під час вільного падіння за формулою (8.18):

$$v_i = 0,5 \cdot \sqrt{2 \cdot 9,8 \cdot 2} = 3,16 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$\tau_{\text{пол}} = \frac{2}{3,16} = 0,6 \text{ с.}$$

5. Розраховуємо коефіцієнт конвективної тепловіддачі від іскри у повітря за формулою (8.19):

$$\alpha_\kappa = 3,52 \sqrt{\frac{3,16}{3 \cdot 10^{-3}}} = 114,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}.$$

6. Розраховуємо площу поверхні іскри та час, який іскра знаходиться у розплавленому стані за формулою (8.20):

$$S_i = 3,14 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2 = 28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2;$$

$$\tau_{\text{розпл}} = \frac{1140 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}}{114,2 \cdot 28 \cdot 10^{-6}} \ln \frac{2500 - 20}{660 - 20} = 17,3 \text{ с.}$$

7. Оскільки $\tau_{\text{пол}} < \tau_{\text{розпл}}$, кристалізація металу під час польоту не відбудеться. Розраховуємо температуру іскри за формулою (8.22):

$$T_i = 293 + (2773 - 293) \exp\left(-\frac{0,6 \cdot 114,2 \cdot 28 \cdot 10^{-6}}{1140 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}}\right) = 2744 \text{ K};$$

$$t_i = 2744 - 273 = 2471 \text{ }^\circ\text{C}.$$

8. Розраховуємо кількість теплоти, що виділяється під час охолодження іскри, за формулою (8.16):

$$E_i = 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1140(2471 - 204) = 93 \text{ Дж.}$$

Висновок: оскільки $E_i = 93 \text{ Дж} > E_{\min} = 0,26 \text{ Дж}$, запалювання сіна іскрою короткого замикання дротів з алюмінію можливе.

Задача 3. Розрахувати температуру сталевого підшипника ковзання масою 100 г при аварійній роботі насоса у випадку порушення процедури змащення поверхонь протягом 300 с. Зробити висновок, чи може цей підшипник стати джерелом запалювання для пароповітряної суміші бензину АІ-93 за температури повітря 20 °С, якщо частота обертання вала $n = 20 \text{ с}^{-1}$, діаметр вала $d = 0,04 \text{ м}$, коефіцієнт тертя сталь-сталь без оливи $f = 0,15$, поверхня теплообміну підшипника з повітрям $S = 0,1 \text{ м}^2$, радіальна сила, що діє на підшипник, $N = 3600 \text{ Н}$.

Розв'язання

1. Визначаємо температуру самоспалахування бензину за довідником [35]: $t_{cc\text{AI-93}} = 380 \text{ °С}$.

2. Розраховуємо потужність нагрівання підшипника за рахунок тертя:

$$P = 3,14 \cdot 0,04 \cdot 0,15 \cdot 3600 \cdot 20 = 1356,5 \text{ Вт.}$$

3. Визначаємо загальний коефіцієнт тепловіддачі у першому наближенні. Приймаємо $t_{\text{нагр}} = 440 \text{ °С}$, отже, оскільки $t_{\text{нагр}} > 60 \text{ °С}$, коефіцієнт тепловіддачі:

$$\alpha_{\text{заг}} = 11,63e^{0,023 \cdot 440} = 32 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}.$$

4. Розраховуємо сталу часу нагрівання підшипника, враховуючи, що питома масова теплоємність сталі $c_p = 678 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$:

$$\tau_{\text{ст.нагр}} = \frac{678 \cdot 0,1}{32 \cdot 0,1} = 21 \text{ с.}$$

5. Оскільки час аварійної роботи насоса становить 300 с, це більше, ніж $5 \cdot 21 = 105$ с, отже розраховуємо максимальну температуру підшипника за формулою (8.26):

$$t_{\max} \approx 20 + \frac{1356,5}{32 \cdot 0,1} = 443,9 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Розрахована температура нагрівання підшипника не відрізняється більше, ніж на 5 % від узятій у першому наближенні, отже похибка розрахунку лежить у допустимих межах.

6. Оскільки $t_{cc_{AI-93}} = 380 \text{ } ^\circ\text{C} < t_{\text{нагр}} = 443,9 \text{ } ^\circ\text{C}$, то робимо висновок, що підшипник за даних умов спроможний до підпалювання пари бензину у суміші з повітрям.

Висновок: за даних умов перегрівання підшипника може викликати запалювання пари бензину.

Задача 4. У приміщенні проводять вогневі роботи з різання каналізаційної труби із сірого чавуну, яка проходить через стінку товщиною 0,2 м в суміжне приміщення і має контакт з дерев'яними конструкціями. Визначити температуру металевої труби на виході зі стіни у суміжне приміщення через 20 хвилин теплового впливу, якщо початкова температура труби становила $20 \text{ } ^\circ\text{C}$. З'ясувати, чи може нагрівання труби призвести до виникнення горіння дерев'яного перекриття. Визначити час, через який у сусідньому приміщенні за даної товщини стінки стане можливим виникнення горіння.

Розв'язання

1. Визначаємо за довідником [35] температуру тління деревини: $t_{\text{мл}} = 265 \text{ } ^\circ\text{C}$.

2. Визначаємо за довідником [53] теплофізичні характеристики сірого чавуну:

$$c_p = 420 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \rho = 7200 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}; t_{\text{пл}} = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}; \lambda = 52 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Розраховуємо коефіцієнт температуропровідності сірого чавуну:

$$a_t = \frac{52}{7200 \cdot 420} = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

4. Розраховуємо аргумент функції Крампа за формулою (8.29):

$$A = \frac{0,2}{2\sqrt{1,72 \cdot 10^{-5} \cdot 1200}} = 0,696 \approx 0,7.$$

5. Визначаємо функцію Крампа за табл. 8.4: $\text{erf}(0,7) = 0,6778$.

6. Розраховуємо за формулою (8.28) температуру труби на відстані 0,2 м через 20 хвилин проведення вогневих робіт, враховуючи, що температура нагрівання труби в місці дії газового різака дорівнює температурі плавлення сірого чавуну $t_w = 1200$ °С:

$$t_{\delta,\tau} = 1200 - 0,6778(1200 - 20) = 400$$
 °С.

7. Оскільки розрахована температура нагрівання труби 400 °С є вищою за температуру тління деревини 265 °С, запалювання дерев'яного переkritтя, через яке проходить труба, після 20 хв. проведення вогневих робіт можливе.

8. Розраховуємо критичний час, через який температура труби із сірого чавуну на відстані 0,2 м досягне критичного значення 265 °С, за формулою (8.30):

$$\frac{t_w - t_{кр}}{t_w - t_0} = \frac{1200 - 265}{1200 - 20} = 0,792;$$

$$\text{erf}(A_{кр}) = 0,792, \quad A_{кр} = 0,89;$$

$$\tau_{кр} = \frac{0,20^2}{4 \cdot 1,72 \cdot 10^{-5} \cdot 0,89^2} = 734$$
 с.

Висновок: під час проведення вогневих робіт з різання каналізаційної труби, яка має контакт з дерев'яними конструкціями в суміжному приміщенні, нагрівання труби може призвести до виникнення горіння вже через 734 с.

Питання для самостійної перевірки знань

1. У чому полягають основні поняття вимушеного запалювання?
2. У чому полягає різниця між процесами вимушеного запалювання і самоспалахування?
3. Які розрізняють групи джерел запалювання?
4. Як відбувається запалювання горючих сумішей розжареним тілом?
5. Які фактори і як само вони впливають на температуру запалювання?
6. Як відбувається запалювання горючих сумішей електричним розрядом?
7. У чому полягають основні поняття теплової та іонної теорії вимушеного запалювання електричним розрядом?
8. Що розуміють під мінімальною і насиченою енергією запалювання?
9. Які фактори і як само вони впливають на енергію запалювання?
10. Чим визначається запалювальна спроможність фрикційних іскор та розжарених частин технологічного обладнання?
11. Які методи застосовують для визначення мінімальної енергії запалювання?
12. Як відбувається запалювання тілами, нагрітими розжареними продуктами горіння?
13. Як відбувається запалювання горючих речовин променистим тепловим потоком?
14. Як визначити зв'язок між значенням густини теплового потоку і часом, через який може виникнути горіння речовин?
15. Які існують методи запобігання виникнення горіння за наявності теплових імпульсів різного походження?

ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Автокаталітичні реакції – реакції, швидкість яких зростає при накопиченні в системі каталізуючих продуктів самої реакції.

Адсорбція – поглинання й утримання пари та газів на поверхні твердої речовини за рахунок міжмолекулярної взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса).

Активні центри – вільні радикали, які мають високий запас хімічної енергії, або активні молекули, що утворюються на елементарних стадіях ланцюгової реакції й беруть участь у ланцюговій реакції.

Антидетонаційні присадки (антидетонатори) – речовини, які при додаванні у відносно невеликій кількості до бензину значно підвищують його детонаційну стійкість.

Верхня концентраційна межа поширення полум'я (ϕ_v) – найбільша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, за якої ще можливе виникнення та поширення горіння.

Вільні радикали – нейтральні частки з непарним числом електронів на зовнішній електронній оболонці.

Вибух – фізичне чи хімічне перетворення речовини, що супроводжується досить швидким переходом її енергії в енергію стиснення і руху продуктів її перетворення чи вихідної речовини і навколишнього середовища.

Вибухова хвиля – це рух середовища, породжений вибухом, при якому відбувається різке підвищення тиску, густини й температури середовища.

Вимушене запалювання – процес виникнення горіння внаслідок дії джерела запалювання на малу частку холодної горючої суміші.

Виникнення горіння – швидкий перехід від повільної окислювально-відновної реакції до миттєвого перетворення вихідних речовин у продукти реакції за рахунок прогресуючого самоприскорення реакції, що супроводжується яким-небудь несподіваним перетворенням у системі – спалахом, стрибкоподібним підвищенням тиску чи температури або звуковим ефектом.

Вироджене розгалуження ланцюга – утворення вільних радикалів у результаті перетворень стабільних продуктів ланцюгової реакції.

Вища теплота згоряння – кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості горючої речовини за умови, що горюча суміш і продукти горіння знаходяться за стандартних

умов, а вода у продуктах горіння перебуває у конденсованому (рідкому) стані.

Вогнеперешкоджувач – газопроникний пристрій, виконаний у вигляді щілин, сіток, касет, насадок із гранульованого або пористого матеріалу, який розбиває горючу систему на малі об'єми, різко збільшує площу тепловіддачі, за рахунок чого запобігає поширенню полум'я по горючих системах, що знаходяться в технологічному обладнанні.

BLEVE – Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion – вибух пари, що розширюється, скипаючої рідини.

Глибина хімічного перетворення – відношення кількості речовини, що прореагувала, до початкової кількості.

Горіння – це складний фізико-хімічний процес, основою якого є швидка реакція окиснення, що супроводжується інтенсивним виділенням енергії у вигляді тепла та світлового випромінювання.

Джерело запалювання – це тіло, що горить, або розжарене тіло, а також електричний розряд, які мають енергію і температуру, достатні для запалювання (виникнення горіння) інших горючих речовин.

Дим – дисперсна система, що складається із твердих і рідких часток (дисперсної фази), завислих у газовому дисперсійному середовищі.

Енергія активації – це мінімальний надлишок енергії відносно середньокінетичної, який повинна мати частка, щоб вступити у хімічну реакцію.

Закон Гесса: тепловий ефект хімічної реакції, яка протікає за постійного тиску або постійного об'єму, не залежить від кількості проміжних стадій, а визначається лише вихідним і кінцевим енергетичним станом системи.

Закон діючих мас: швидкість гомогенної хімічної реакції є прямо пропорційною добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у ступенях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам.

Зародженням (ініціюванням) ланцюгів – стадія ланцюгової реакції, в якій утворюються вільні радикали з валентнонасичених молекул.

Йодне число ($J_{\text{ч}}$) – кількість грамів йоду, що приєднається за умов дослідження (або за розрахунком) до 100 грамів олії. Служить критерієм схильності жиру або олії до самозаймання. Вважають, якщо $J_{\text{ч}} < 50$ г – олія не схильна до самозаймання, а якщо $J_{\text{ч}} > 50$ г – схильна.

Коефіцієнт надлишку повітря (α) – відношення кількості повітря, що дійсно надходить до зони горіння, до теоретичної кількості повітря, необхідної для повного згорання горючої речовини.

Ланцюгові процеси – процеси, в яких перетворення вихідних речовин у продукти реакції здійснюється шляхом регулярного чергування декількох реакцій за участю вільних радикалів, що йдуть зі зберіганням вільної валентності.

Матеріальний баланс реакції горіння – рівність між масою речовин, що вступають у реакцію, та масою речовин, що утворюються внаслідок цієї реакції.

Мікробіологічне samozаймання – процес виникнення горіння внаслідок самонагрівання продуктів рослинного походження під впливом тепловиділення під час життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів.

Мінімальна вибухонебезпечна концентрація кисню $\varphi_{\text{МВКК}}$ – критичне значення вмісту кисню в горючій системі, за якого виникнення горіння стає неможливим.

Мінімальна енергія запалювання E_{min} газу, пари або аерозолу даної речовини в повітрі – найменша енергія конденсатора, при розряді якого через повітряний проміжок виникає іскра, що запалює стехіометричну суміш даної речовини з повітрям з імовірністю 0,01.

Мінімальна флегматизуюча концентрація – це найменша концентрація негорючого газу в суміші з горючою речовиною й окисником, за якої суміш стає нездатною до поширення полум'я за будь-якого співвідношення горючої речовини й окисника.

Надлишок повітря – різниця між кількістю повітря, що дійсно витрачається на горіння, і теоретично необхідною кількістю повітря.

Нижня концентраційна межа поширення полум'я ($\varphi_{\text{Н}}$) – найменша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, за якої *вже* можливе виникнення та поширення горіння.

Нижча теплота згорання речовини – кількість теплоти, що виділяється при повному згоранні одиниці кількості горючої речовини за умови, що горюча суміш і продукти горіння знаходяться за стандартних умов, а вода, яка міститься у продуктах горіння, перебуває у газоподібному стані.

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

Період індукції (час індукції) – проміжок часу з початку перевищення температури горючої системи над температурою навколишнього середовища до моменту виникнення горіння.

Пірофори – речовини, здатні до горіння без додаткового підведення тепла, тому що температура навколишнього середовища дорівнює або може перевищувати температуру їх самонагрівання.

Пожежна навантага – кількість теплоти, що може виділитися при згорянні речовин та матеріалів з одного квадратного метра поверхні підлоги приміщення або технологічної ділянки.

Полум'я – газовий об'єм, в якому відбуваються всі процеси, пов'язані з підготовкою горючої суміші до горіння, і сам процес горіння.

Продетонатори – каталізатори окиснення палив, які використовують для ефективного зниження утворення сажі у двигунах внутрішнього згорання.

Продукти горіння – це газоподібні, тверді та рідкі речовини, що утворюються при взаємодії окисника з горючою речовиною у процесі горіння.

Радикал – частки, що мають неспарений електрон.

Рекомбінація – процес самовільного об'єднання активних центрів з утворенням малоактивних продуктів.

Розгалуження ланцюгів – стадія ланцюгового процесу, в якій перетворення активних центрів призводить до збільшення числа вільних радикалів.

Самозаймання – процес виникнення горіння (різке збільшення швидкості хімічної реакції окиснення) за рахунок самонагрівання системи внаслідок накопичення тепла всередині самої системи під впливом внутрішніх екзотермічних процесів без зовнішнього впливу джерела запалювання.

Самонагрівання – явище самовільного підвищення температури системи за рахунок протікання внутрішніх екзотермічних процесів за наявності сприятливих умов для накопичення тепла.

Самоспалахування – процес виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості хімічної реакції окиснення під впливом нагрівання ззовні всієї горючої системи до критичної температури без дії джерела запалювання.

Сенсибілізатори – речовини, які легко утворюють вільні радикали завдяки низькій енергії активації процесу розкладання.

Середньосмертельна концентрація диму (LC₅₀) – відношення кількості матеріалу до одиниці об'єму замкнутого простору, в якому газоподібні продукти, що утворюються при горінні матеріалу, викликають загибель 50 % піддослідних тварин протягом установленого часу впливу.

Сикативи – речовини, які прискорюють процес висихання оліфи за рахунок інтенсифікації реакцій окиснення і полімеризації.

Стандартна температура самоспалахування – найменша температура, визначена стандартним методом, до якої повинна бути нагріта в посудині стандартної форми горюча суміш пари з повітрям, що найлегше займається (оптимальної концентрації), щоб виникло горіння без внесення стороннього джерела запалювання.

Стандартна теплота утворення речовини ΔH_f° – теплота реакції, в якій утворюється один моль речовини зі складових її елементів, що знаходилися за стандартних умов ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$).

Стехіометрична концентрація – концентрація горючої речовини, що відповідає рівнянню реакції горіння.

Температура горіння – температура, до якої нагріваються продукти горіння в зоні реакції.

Температура запалювання – це найменша температура нагрітого тіла, за якої досягається рівновага між тепловиділенням хімічної реакції окиснення у пристінному шарі горючої суміші й тепловіддачею у навколишню холодну суміш.

Температура самонагрівання – найменша температура горючої системи, за якої саморозігрівання за сприятливих умов призведе до виникнення горіння.

Температура самоспалахування – найменша температура системи, за якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічної реакції, що призводить до появи полум'яного горіння без дії джерела запалювання.

Температура тління – критична температура твердого матеріалу, за якої різко збільшується швидкість процесу окиснення, що призводить до виникнення осередку гетерогенного горіння.

Тепловий ефект реакції – кількість теплоти, що виділяється чи поглинається системою під час протікання в ній незворотної хімічної реакції (хімічна енергія перетворюється у теплову), яка супроводжується зміною в системі або внутрішньої енергії (за умов сталості температури й об'єму системи), або ентальпії (за умов сталості температури і тиску системи).

Теплове самозаймання – процес виникнення горіння, викликаний самонагріванням при тривалому впливі локального нагрівання речовини вище за температуру самонагрівання.

Теплота згорання – кількість теплоти, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості горючої речовини з утворенням продуктів повного згорання за умов, що початкові та кінцеві продукти знаходяться за стандартних умов.

Тління – безполуменеве горіння волокнистих і пористих матеріалів, які при нагріванні утворюють твердий вуглецевий залишок. Це особливий режим горіння, коли горючі гази, що утворюються в результаті піролізу, не горять, а відбувається лише гетерогенне горіння вуглецевого залишку (поверхнєве окислення). Тління відбувається за рахунок кисню, що міститься в порах матеріалу.

Токсичність продуктів горіння – здатність продуктів горіння викликати отруєння людей, які знаходяться без індивідуальних засобів захисту органів дихання.

Фізичне самозаймання – процес виникнення горіння, викликаний самонагріванням матеріалу внаслідок тепловиділення фізичних процесів.

Флегматизація – процес попередження виникнення горіння в обмеженому об'ємі шляхом перетворення горючого газового середовища у негорючу систему за рахунок розведення негорючим газом.

Фрикційні іскри – шматочки металу, відірвані й нагріті при механічному ударі, частково окислені.

Хемосорбція – хімічне зв'язування адсорбованих компонентів із поверхнею матеріалу.

Хімічна кінетика – наука, що вивчає шляхи, кількісні закономірності та механізм протікання хімічних реакцій у часі.

Хімічне самозаймання – процес виникнення горіння, викликаний самонагріванням системи, що виникає внаслідок взаємодії речовин, які реагують із виділенням тепла.

Швидкість хімічної реакції – число елементарних актів взаємодії речовин, що відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у гомогенних реакціях) або на одиницю площі поверхні розподілу фаз (у гетерогенних реакціях).

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

- адсорбція, 293, 316
- активний центр, 59, сл.
- антидетонатори, 224
- антипірогени, 311
- Арреніус С.
 - критерій, 50
 - рівняння, 54
 - теорія активних зіткнень, 49

Б

- Бах О. М.
 - перекисна теорія окиснення, 72
- Боденштейн М.
 - метод стаціонарних концентрацій, 68

В

- вибух, 30, сл.
 - BLEVE, 40
 - класифікація, 34
 - ланцюговий, 200, сл.
 - температура, 132
 - тепловий, 180, сл.
- вогнеперешкоджувач, 230, сл.

Г

- горіння, 11, сл.
 - виникнення, 139, сл.
 - класифікація, 15, сл.
 - матеріальний баланс, 82, сл.
 - рівняння реакції, 92, сл.
 - температура, 120, сл.
 - тепловий баланс, 107, сл.
- горючість, 116

Д

- дим, 88, сл.
- джерело запалювання, 329, сл.

Е

- енергія
 - запалювання, 158, 372, сл.
 - активації, 17, 49, 108

З

- закон
 - діючих мас, 48
 - Гесса, 110
 - Кірхгофа, 112
 - термодинаміки перший, 109
- запалювання вимушене, 330, сл.
 - електричним розрядом, 365, сл.
 - нагрітим тілом, 335, сл.
 - променистим потоком, 384, сл.
- Зельдович Я. Б.
 - теплова теорія вимушеного запалювання, 335, сл.

І

- іскра
 - електрична, 365
 - короткого замкнення, 358
 - фрикційна, 356

Й

- йодне число, 276

К

- коефіцієнт
 - надлишку повітря, 83, сл.
 - опромінення, 384, сл.
 - стехіометричний, 16, 49, 93
 - температуропровідності, 365
 - теплопровідності, 365
- концентрація
 - верхня та нижня концентраційна межа поширення полум'я, 85, 145, сл.
 - кисню мінімальна вибухонебезпечна, 154, 222
 - стехіометрична, 93, 94
 - флегматизуюча, 150, 172
- критерій
 - Арреніуса, 50
 - Нуссельта, 359
 - Рейнольдса, 22, 354
 - Семенова, 193
 - Франк-Каменецького, 197

Н

навантага пожежна, 117
надлишок повітря, 83

О

окиснення, 12, сл.
- вуглеводнів, 79, сл.
- ланцюгова теорія, 77, сл.
- перекисна теорія, 72, сл.
оксиліквіт, 283

П

перекиси, 73, сл.
період індукції (час індукції), 58, 143,
190, 201, 289, сл.
пірофори, 257, 266, 306, сл.
полум'я, 22, сл.
- зони, 23
- колір, 27
- температура, 26
- холодне, 80
правило Ле-Шательє, 170
прилад Маккея, 272
продетонатори, 227, сл.
продукти горіння, 86, сл.

Р

радикал, 46, 59, сл.
реакція хімічна
- автокаталітична, 56
- класифікація, 45
- ланцюгова, 59
- тепловий ефект, 107, сл.
- швидкість, 47, 57, 59, сл.

С

самозаймання, 142, 256, сл.
- мікробіологічне, 312, сл.
- теплове, 286, сл.
- фізичне, 293, сл.
- хімічне, 265, сл.
самонагрівання, 142, сл.
самоспалахування, 142, 178, сл.
- ланцюгова теорія, 201, сл.
- теплова теорія, 178, сл.

Семенов М. М.

- критерій, 193
- теорія ланцюгових реакцій, 77
- теплова теорія СС, 180, сл.
сенсibilізатор, 61

Т

температура
- вибуху, 132, сл.
- горіння, 121, сл.
- запалювання, 338, 345, сл.
- самонагрівання, 143, 179, 256
- самоспалахування, 186, 213, сл.
- характеристичний інтервал, 189,
340, 369
- тління, 219, 256, 259, 289, сл.
теплота
- згорання, 114, сл.
- реакції, 109
- утворення, 110, 131
тління, 18, 199, 259, 287, 317
токсичність, 87, 89

Ф

флегматизація, 150, сл.
Франк-Каменецький Д. А.
- теплова теорія самоспалахування,
194
- критерій теплового самоспалаху-
вання, 197, сл.

Х

хемосорбція, 296, 300, 306

Ч

час індукції (період індукції), 58, 143,
190, 201, 289, сл.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. М.: МГУ, 1957. 442 с.
2. Щелкин К.И., Грошин Я.К. Газодинамика горения. М.: АН СССР, 1963. 255 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
4. Теория горения и взрыва: сборник научных трудов под ред. Ю.В. Фролова. М.: Наука, 1981. 412 с.
5. Макеев В.И. Закономерности горения газовых облаков // Конференция ВНИИПО. М.: ВНИИПО, 1995. С. 49-67.
6. Бесчастнов М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение. М.: Химия, 1991. 432 с.
7. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960. 596 с.
8. Баум Ф.А., Стюнюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1969. 809 с.
9. Бейкер У. Кокс П., Уэстайн П. и др.; под ред. Я.Б. Зельдовича. Взрывные явления и последствия: в 2 кн. М.: Мир, 1986. 348 с.
10. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд. АН СССР, 1960. 427 с.
11. Блинов В.И., Худяков Г.Н. Диффузионное горение жидкостей. М.: РИСО АН СССР, 1961. 210 с.
12. Зельдович Я.Б. Баренблатт Г.И. и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 480 с.
13. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов. М.: Химия, 1983. 472 с.
14. Бахман Н.А., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967. 226 с.
15. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 312 с.
16. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кошпоров Л.Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1979. 320 с.
17. Асеева Р.М., Г.Е. Зайков Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
18. Льюис Б., Эльб Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.
19. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. М.: Химия, 1980. 256 с.

20. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
21. Таубкин С.И., Таубкин И.С. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. М.: Химия, 1976. 421 с.
22. Таубкин И.С. Взрывы и их классификация // Проблемы безопасности и ЧС. 2005. № 3. С. 81–102 .
23. Сборник рекомендуемых терминов. Вып. №22. М.: Комитет технической терминологии АН СССР, 1953. 421с.
24. Маршалл В. Основные опасности химических производств. М.: Мир, 1989. 672 с.
25. Таубкин С.И. Пожар и взрыв, особенности их экспертизы. М.: ВНИИПО, 1999. 600 с.
26. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
27. Шмидт Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М: Мир, 1985. 264 с.
28. Костржицький А.І., Калінков О.Ю. та ін. Фізична та колоїдна хімія: навч. Посібник. К.: ЦУЛ, 2008. 496 с.
29. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М: Изд. стандартов, 1989. 100 с.
30. Хзмальян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М: Энергия, 1976. 488 с.
31. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М: Физматлит, 2003. 352 с.
32. Краткий справочник физико-химических величин; под ред. Радвеля А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
33. Тарахно О.В., Трегубов Д.Г., Жернокльов К.В. та ін. Теорія розвитку та припинення горіння. Харків: Міська др-ня, 2010. 309 с.
34. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979. 424 с.
35. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 ч. М.: Пожнаука, 2004. 1448 с.
36. Абдурагимов И.М. Физико-химические основы развития и тушения пожаров. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1980. 254 с.

37. Жири тваринні і рослинні олії. Методи визначання йодного числа ДСТУ 4569:2006 [Чинний від 2006-01-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 14 с. (Національний стандарт України).

38. Турсенев С.А. Методика определения физико-химических параметров самовозгорания угольной пыли в системах транспортировки топлива на объектах энергетики: автореферат дис. на соискание ученой степени к.т.н.: спец. 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность». С.Пб.: СПГПУМЧСР, 2011. 30 с.

39. Небезпечні для життя чинники пожежі. Настанови щодо оцінювання часу, необхідного для евакуації за даними про пожежу (ISO 13571:2007, IDT) ДСТУ ISO 13571:2012. [Чинний від 2012-05-28]. К.: Держспоживстандарт, 2012. (Національний стандарт України).

40. ISO 3961:2013. Animal and vegetable fats and oils – Determination of iodine value. London: BSI. 2013. 20 с.

41. Баратов А.Н., Иванов Е.Н., Корольченко А.Я. и др. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справочник. М.: Химия, 1987. 272с.

42. Таубкин С.И., Баратов А.Н., Микитина А.С. Справочник пожароопасности твердых веществ и материалов. М.: МКХ, 1961. 125 с.

43. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 214 с.

44. Тарковская И.А. Окисленный уголь. К.: Наукова думка, 1981. 200 с.

45. Носоченко В.С. Изменение состава и свойств бурых углей Абанского месторождения при окислении в пласте // Химия твердого топлива. 1970. №1. С. 30–36.

46. Хрисанфова А. И., Литвинов В.Л. Технология хранения углей и мероприятия по сокращению потерь. М.: Недра, 1970. 105 с.

47. Саранчук В.И., Русчев Д., Семененко В.К. и др. Окисление и самовозгорание твердого топлива. К.: Наукова думка, 1994. 264 с.

48. Протипожежний захист складів, систем паливоподачі та пилоприготування твердого палива. Інструкція з проектування, будівництва й експлуатації. НАПБ В.05.025-2006/111 (СОУ-Н ЕЕ 03.313:2007) [Чинний від 2006-04-27]. К.: Мінпаливенерго, 2012.

49. Костенко В.К., Булгаков Ю.Ф., Подкопаев С.В. и др. Предупреждение и тушение подземных эндогенных пожаров в труднодоступных местах. Донецк: Ноулидж, 2010. 253 с.
50. Хрисанова А.І., Шубніков А.К. та ін. Інгібітори для боротьби з окисленням та самозайманням вугілля. М.: АН СРСР, 1959. 138 с.
51. Скочинський А.А., Макаров С.З. Випробування з застосування антипірогенів при боротьбі з пожежам. М.: АН СРСР, 1961. 238 с.
52. Костюк П.Г., Беліцер В.О. та ін. Біологічний словник: за ред. К. М. Ситника, В. О. Топачевського. 2-е вид., перероб. і доп. К.: Гол. ред. УРЕ, 1986. 679 с.
53. Справочник химика; под ред. Б.П. Никольского; 2-е изд. М.: Химия, 1963. Т. 1. 1002 с.
54. Трисвятский Л.А. Хранение зерна. М.: Агропромиздат, 1986. 351с.
55. Подпратов Г.І., Скалецька Л.Ф. и др. Зберігання і переробка продукції рослинництва. К.: Мета, 2002. 495 с.
56. Альбоций В.М., Борисов А.М., Данильченко В.А. и др. Экспериментальные исследования температурных полей в окрестности очагов самонагревания растительного сырья различной формы // Проблемы пожарной безопасности. 1998. Вып. 4. С. 9–12.
57. Нонхибел Д., Уолтом Дж.. Химия свободных радикалов. М: Мир, 1977. 608 с.
58. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. 391 с.
59. Антоновский В.А. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 448 с.
60. Кондратьев В.Н., Микитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.:Наука, 1974. 558 с.
61. Иванов К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.: Гостоптехизд., 1949 192 с.
62. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук // Проблемы пожарной безопасности. Вып.35. 2014. С. 201–204.
63. Правила устройства электроустановок. Электрооборудование специальных установок. ДНАОП 0.00-1.32-01. К.: ОАО “Киевпромэлектропроект”, 2001. 80 с.

64. Демидов П.Г., Саушев В.С.. Горение и свойства горючих веществ. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1975. 280с.
65. Воинов А.Н. Сгорание в быстроходных поршневых двигателях. М.: Машиностроение, 1977. 277с.
66. Воинов А.Н., Водейко В.Ф., Шарипов А.З. Установка для исследования предпламенных процессов и воспламенения легких топлив в условиях двигателей // Рабочие процессы в двигателях внутреннего сгорания: сб. н. трудов МАДИ. М.: МАДИ, 1978. С.46–55.
67. Архангельский В.М., Вихерт М.М., Воинов А.Н. Автомобильные двигатели. М.: Машиностроение, 1987. 655 с.
68. Справочник по методам и техническим средствам снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при разработке проекта нормативов ПДВ. С.-Пб.: Ростехнадзор, 2005. 320 с.
69. Абдурагимов И.М., Андросов А.С. и др. Процессы горения. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1984. 268 с.
70. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. М.: Химия, 1981. 311 с.
71. Розловский А.Н. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. 376 с.
72. Пожарная безопасность. Общие требования. ГОСТ 12.1.004–91. [Чинний від 1992-07-01]. – М.: Изд. стандартов, 1991. 110 с.
73. Рябова І.Б., Сайчук І.В., Шаршанов А.Я. Термодинаміка і теплопередача у пожежній справі. Харків: АПБУ, 2002. 352 с.
74. Зернов С.И. Расчетные оценки при решении задач пожарно–технической экспертизы. М.: ЭКЦ МВД России, 1992. 88 с.
75. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. М.: Химия, 1986. 242 с.
76. Иост В. Взрывы и горение в газах. М.: ИЛ, 1952. 688 с.
77. Краснов А.В., Хафизов Ф.Ш., Шарафутдинова Р.Р. Изучение влияния температуры на концентрационные пределы воспламеняемости топливовоздушных смесей // Нефтегазовое дело:электронный научный журнал. 2014. №3. С. 377–389.
78. Станюкович К.П., Баум Ф.А., Шехтер Б.И.. М. Физика взрыва. М: Физматгиз, 1959. 800 с.
79. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Госхимиздат. 1962. 948 с.

80. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування складних ефірів // Проблемы пожарной безопасности. Вып. 36. 2014. С. 201–204.
81. Папок К.К., Рагозин Н.А. Технический словарь по топливам и маслам. М.: ГНТИНГТЛ, 1955. 203 с.
82. Аналітична довідка про пожежі та їх наслідки в Україні за 12 місяців 2018 року [Електронний ресурс] / УкрНДЦЗ. Режим доступу: <http://www.undicz.mns.gov.ua/files/2018>.
83. Гольденберг С.А. Вопросы зажигания и стабилизации пламени. М.: ИЛ, 1963. 392 с.
84. Правила захисту від статичної електрики. НПАОП 0.00-1.29-97. [Чинний від 22. 04. 97]. К.: ДКУ НОП, 1999. 50 с.
85. Михеев В.П. Газовое топливо и его сжигание. М.: Недра, 1966. 328 с.
86. Сабденов К.О. Нахождение концентрационных пределов горения на основе анализа диффузионно-тепловой неустойчивости пламени // Физика горения и взрыва. 2016. т. 52. с. 24–35.
87. Стаскевич Н.Л., Вигдорчик Д.Я. Справочник по сжиженным углеводородным газам. М.: Недра, 1986. 543 с.
88. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность сушки. М.: Химия, 1987. 160 с.
89. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1986. 535 с.
90. Бондарь В.А., Веревкин В.Н. и др. Взрывобезопасность электрических разрядов и фрикционных искр. М.: Недра, 1976. 304 с.
91. Веселовский В.С., Виноградова Л.П. и др. Физические основы самовозгорания угля. М.: Наука, 1972. 148 с.
92. Померанцев В.В., Шагалова С.Л. и др. Самовозгорание и взрывы натуральных топлив, Л.: Энергия, 1978. 144 с.
93. Драйздел Д. Введение в динамику пожаров. М.: Стройиздат, 1990. 424 с.
94. Трегубов Д.Г. Оцінка схильності матеріалів до самозаймання за їх реакційною здатністю // Проблемы пожарной безопасности. 2016. №40. С. 195–200.
95. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В., Рогачук Д.Н. Шляхи визначення залежності параметрів запалювання від температури // Проблемы пожарной безопасности. 2017. №41. с. 190–195.

96. Пряников В.И. Техника безопасности в химической промышленности. М.: Химия, 1989. 288 с.
97. Иванов Б.И. Пожарная безопасность в химических лабораториях. – М.: Химия, 1988. 112 с.
98. Бесчастнов М.В., Соколов В.М., Кац М.И. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения. М.: Химия, 1976. 368 с.
99. Бесчастнов М.В., Соколов В.М. Предупреждение аварий в химических производствах. М.: Химия, 1979. 392 с.
100. Бард В.Л., Кузин А.В. Предупреждение аварий в нефтеперераб. и нефтехимических производствах. М.: Химия, 1984. 248 с.
101. Овчаренко А.Г., Раско С.Л. Электростатическая безопасность пожаро-, взрывоопасных производств. М.-Б.: Директ, 2015. 146 с.
102. Тарахно Е.В., Трегубов Д.Г., Сирих В.М. Розрахункове визначення мінімальної енергії запалювання при проведенні судових пожежно-технічних експертиз / Проблемы пожарной безопасности. 2007. Вып. 22. С. 190–193.
103. Кумагаи С. Горение. М.: Химия, 1979. 256 с.
104. Трегубов Д.Г. Дослідження залежності мінімальної енергії запалювання від температури // Проблемы пожарной безопасности. 2007. №21. С. 275-278.
105. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 288 с.
106. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов. – М.: ВНИИПО МЧС РФ, 2003. 446 с.
107. Стрыгин Н.Н. Исследование процессов и факторов самонагрева торфа // Тр. ВНИИТП МЭС СССР. Л.: Госэнергоиздат, 1958. Вып. 16. 240 с.
108. Таубкин И.С. Микробиологическое самовозгорание как причина пожаров: методические рекомендации для следователей и экспертов // Теория и практика судебной экспертизы. 2016. № 4 (44). С. 73–85.

Навчальне видання

Тарахно Олена Віталіївна
Трегубов Дмитро Георгійович
Жернокльов Костянтин Владиславович
Коврегін Володимир Володимирович

**ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ.
ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ**

Навчальний посібник

Підписано до друку 27.12.19 . Формат 60x84/16.
Папір 80 г/м². Друк ризограф. Ум. друк. арк. 25,5.
Тираж 300 прим. Вид. № 84/19. Обл.вид арк. 16,3.
Сектор редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94

www.nuczu.edu.ua

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Ліцензія: Наказ МОН України від 17.02.2017 № 33-л

Навчальний заклад вищої освіти готує фахівців для підрозділів ДСНС України та підприємств усіх форм власності

| Спеціальність | Спеціалізація | Інформація за телефонами |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Екологія | •Екологічна безпека | Факультет техногенно-екологічної безпеки (057) 707-34-31 |
| Цивільна безпека | •Охорона праці | +38-067-422-96-63 +38-066-738-40-14 +38-063-772-91-75 |
| Хімічні технології та інженерія | •Радіаційний та хімічний захист | Факультет оперативно-рятувальних сил +38-093-682-13-88 +38-095-927-58-00 +38-095-606-71-79 |
| Цивільна безпека | •Цивільний захист •Телекомунікаційні системи в управлінні | Факультет цивільного захисту +38-099-620-10-25 +38-093-965-71-88 +38-067-427-57-05 +38-093-312-37-12 +38-093-407-47-46 +38-067-950-94-28 |
| | •Інженерне забезпечення саперних, піротехнічних та вибухових робіт | |
| Туризм | •Туризм | |
| Психологія | •Екстремальна та кризова психологія | Соціально-психологічний факультет: (057) 707-34-60 +38-093-312-35-40 +38-093-406-84-36 |
| | •Робота з персоналом | |
| Пожежна безпека | | Факультет пожежної безпеки (057) 707-34-80 +38-067-571-90-10 +38-063-776-80-59 +38-067-900-47-52 +38-093-940-91-29 |
| | | Факультет оперативно-рятувальних сил +38-093-682-13-88 +38-095-927-58-00 +38-095-606-71-79 |

Здобувачі вищої освіти мають можливість навчатись на військовій кафедрі підготовки офіцерів запасу

Приймальна комісія – (057)704-14-32, (057)707-34-06

