

**Розділ II.**  
**ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ**  
**ГОРІННЯ**

**Тема 5. САМОЗАЙМАННЯ**  
**РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ**

**Лекція 6**  
**ОСОБЛИВОСТІ САМОЗАЙМАННЯ.**  
**ВИДИ САМОЗАЙМАННЯ**

# План лекції

1. Особливості самозаймання.  
Класифікація процесів самозаймання.
2. Хімічне самозаймання
3. Теплове самозаймання.
4. Фізичне самозаймання.
5. Мікробіологічне самозаймання.

# 1. ОСОБЛИВОСТІ САМОЗАЙМАННЯ.

## КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ САМОЗАЙМАННЯ

**Самозаймання** - процес виникнення горіння внаслідок різкого збільшення швидкості реакції окислення під впливом внутрішніх екзотермічних процесів у відсутності джерела запалювання.

Параметрами, що характеризують процес самозаймання, є **температура самонагрівання** і **час індукції**.

$T_{сн}$  – найменша температура системи, за якої відбувається самовільне підвищення температури системи за рахунок перевищення інтенсивності тепловиділення внаслідок протікання екзотермічних процесів над

# Спільні риси самозаймання та самоспалахування:

- утворюється горюча система;
- в системі протікають процеси, які супроводжуються виділенням тепла і при цьому  $q(+)$  >  $q(-)$ ;
- процес самонагрівання призводить до розігріву горючої системи до критичної температури, при якій швидкість хімічного перетворення (окислення) різко збільшується;
- досягнення критичного значення температури відбувається за певний час – період індукції.

# Відмінності процесу самозаймання від самоспалахування

## 1) нагрів системи ззовні відсутній

Для виникнення самозаймання необхідне виконання певних умов:

- поява первинного теплового імпульсу всередині системи, який викликає проходження подальшої хімічної реакції окислення горючої речовини;
- підтримка певного температурного режиму, який забезпечує процес накопичення тепла всередині системи - **аккумуляції тепла.**

2) горіння виникає не в усій системі, як при СС, а тільки в частині горючої системи, яка має найменшу тепловіддачу, - **в осередку самозаймання**;

3) При СС різке збільшення швидкості реакції окиснення відбувається за  $T_{cc}$ . При СЗ такою *критичною температурою є температура тління*.

*Температура тління* – критична температура матеріалу, за якої різко збільшується швидкість процесу окиснення, що призводить до виникнення горіння.

4) до СЗ схильні речовини, що мають **низьку  $T_{сн}$** ;

5) СЗ може виникнути без переходу твердої горючої речовини в газоподібний стан, в такому випадку виникає **дифузійне гетерогенне горіння**;

6) **період індукції  $\tau_{інд}$  при СЗ значно більший, ніж при СС** оскільки лише *внутрішні* екзотермічні процеси призводять до підвищення температури системи.

Залежно від природи первинного теплового імпульсу самонагрівання розрізняють **чотири види самозаймання:**

- **хімічне** (первинне тепловиділення обумовлено протіканням хімічних реакцій);
- **теплове** (первинне тепловиділення обумовлено зовнішнім нагрівом до  $t > t_{сн}$ );
- **фізичне** (первинне тепловиділення обумовлено протіканням фізичних процесів);
- **мікробіологічне** (первинне тепловиділення обумовлено життєдіяльністю мікроорганізмів);

**Умова виникнення горіння:**  $q(+)$  >  $q(-)$

На протікання процесу самонагрівання найбільшим чином впливають фактори:

- тепловий ефект екзотермічних процесів  $Q$

$$Q \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad T_{\text{сн}} \downarrow \quad \tau_{\text{інд}} \downarrow$$

- швидкість реакції окислення (площа поверхні окислення, концентрація кисню в окислювальному середовищі)

$$S_{\text{ок}} \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad T_{\text{сн}} \downarrow \quad \tau_{\text{інд}} \downarrow$$
$$\varphi_{\text{O}_2} \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad T_{\text{сн}} \downarrow \quad \tau_{\text{інд}} \downarrow$$



- теплофізичні характеристики матеріалу  
(теплоємність  $c_p$ , теплопровідність  $\lambda$ );

$$c_p, \lambda \uparrow \quad q(-) \uparrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \uparrow$$

- щільність скупчення горючого матеріалу;

$$\rho \uparrow \quad S_{ок} \downarrow \quad \omega_{хр} \downarrow \quad q(+)\downarrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \uparrow$$

$$\rho \uparrow \quad \lambda \uparrow \quad q(-) \uparrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \uparrow$$

- швидкість надходження повітряних потоків;

$$w_{п} \uparrow \quad \varphi_{O_2} \uparrow \quad \omega_{хр} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \downarrow$$

$$w_{п} \uparrow \uparrow \quad \alpha \uparrow \quad q(-)\uparrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \uparrow$$

- температура навколишнього середовища  $T_0$ ;

$$T_0 \uparrow \quad q(-)\downarrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \downarrow$$

- співвідношення об'єму системи  $V_{гс}$  і площі  
тепловіддачі  $S$ .

$$S/V \downarrow \quad q(-)\downarrow \quad T_{сн}, \tau_{інд} \downarrow$$

## 2. Хімічне самозаймання

Хімічним називається самозаймання, яке виникає внаслідок протікання хімічної реакції, що супроводжується виділенням тепла.

Залежно від характеру окислювача, розрізняють три групи хімічного самозаймання:

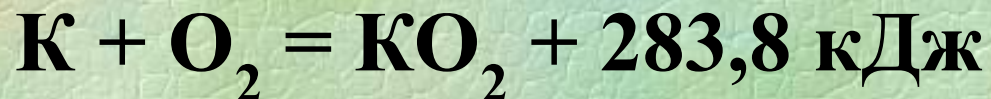
- **самозаймання при контакті з киснем повітря;**
- **самозаймання при контакті з водою;**
- **самозаймання при контакті з хімічними окислювачами.**

## 2.1. Хімічне самозаймання при контакті речовин з киснем повітря

Речовини, які самозаймаються при контакті з повітрям і мають  $t_{\text{сн}} < 50^\circ\text{C}$ , називають пірофорними.

До цієї групи речовин відносять:

1. Лужні метали та порошки деяких металів з  $d_{\text{ч}} = 0,01 - 0,03$  мкм



2. Білий фосфор  $2\text{P} + 2,5\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5 + 1550 \text{ кДж}$

3. Металоорганічні сполуки - органічні речовини, які містять атоми металів ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ).

4. Сірчисте залізо.

5. Щирі і одії матеріали на їх основі (одифа, паки

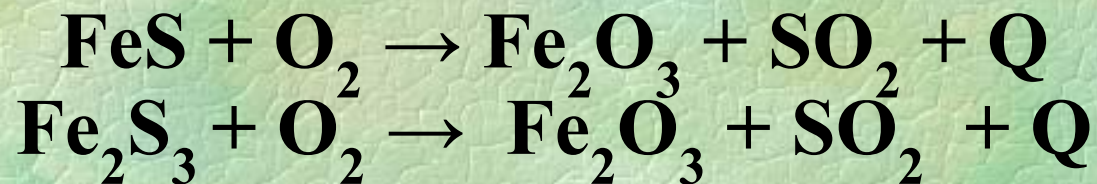
# Самозаймання сірчистого заліза $\text{FeS}$ , $\text{FeS}_2$ , $\text{Fe}_2\text{S}_3$

- **В природі:** пірит  $\text{FeS}_2$  знаходиться у викопному вугіллі. Первинний тепловий імпульс – реакція окислення у присутності вологи:



Внаслідок виділення тепла самозаймається *горюча речовина, яка знаходиться в контакті з піритом.*

- **В технологічній апаратурі:** утворюється  $\text{FeS}$  або  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  внаслідок взаємодії металевих конструкцій з сіркою  $\text{S}$  або  $\text{H}_2\text{S}$ . При контакті таких відкладень з киснем повітря виділяється тепло:



Тепло, що виділяється, *підпалює пару горючої рідини, яка залишилася в технологічному обладнанні.*  
Виникає вибух.

# САМОЗАЙМАННЯ ЖИРІВ І ОЛІЙ

За походженням жири і масла поділяють:

**мінеральні, рослинні, тваринні.**

**Мінеральні** - суміш насичених вуглеводнів, до samozаймання не схильні.

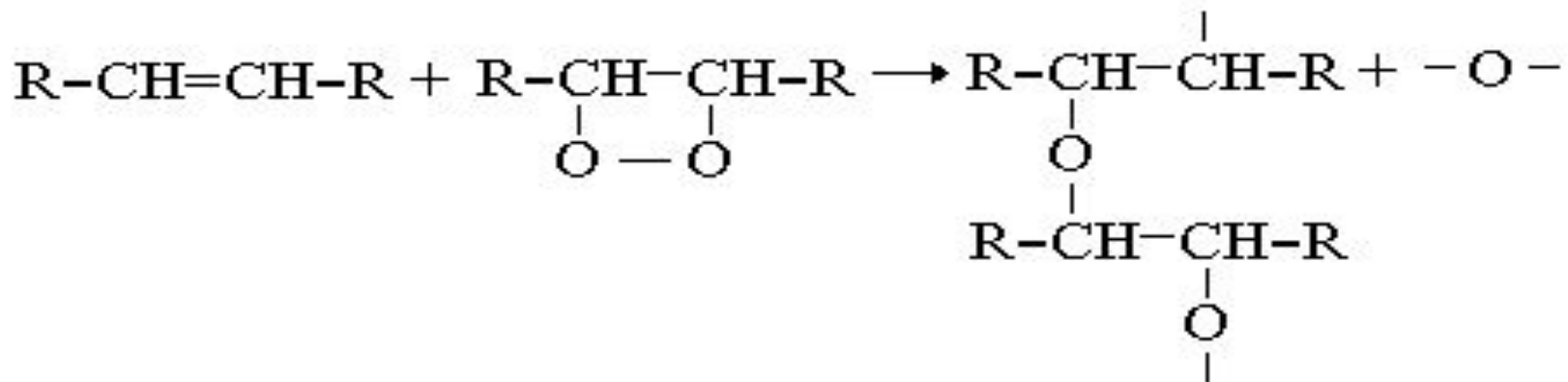
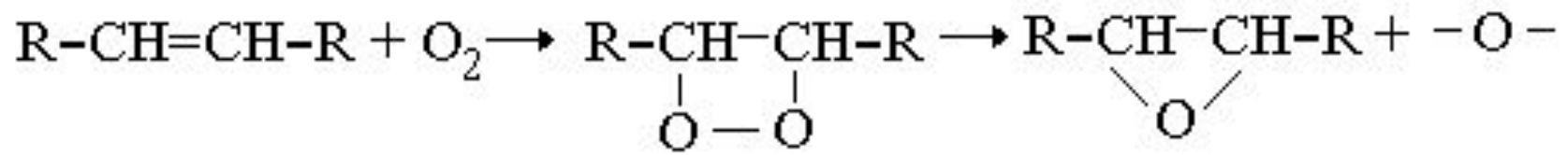
**Рослинні і тваринні** - суміш гліцеридів.

Гліцериди – складні ефіри гліцерину і карбо-нових кислот. Загальна формула –  $C_3H_5(COOR)_3$ , де **R** – радикал карбонової кислоти.

Гліцериди **насичених** кислот ( $R=C_nH_{2n+1}$ ) - тверді речовини, входять до складу тваринних жирів.

Гліцериди **ненасичених** кислот ( $R=C_nH_{2n+1-x}$ ) - рідкі речовини, входять до складу рослинних масел.

До samozаймання схильні лише олії рослинного походження, в яких при контакті з киснем повітря протікають *реакції окислення і полімеризації* по місцю ненасичених зв'язків, внаслідок чого виділяється тепло. Цей первинний тепловий імпульс *сприяє виникненню горіння матеріалів, що просочені рослинною олією за умов накопичення тепла.*



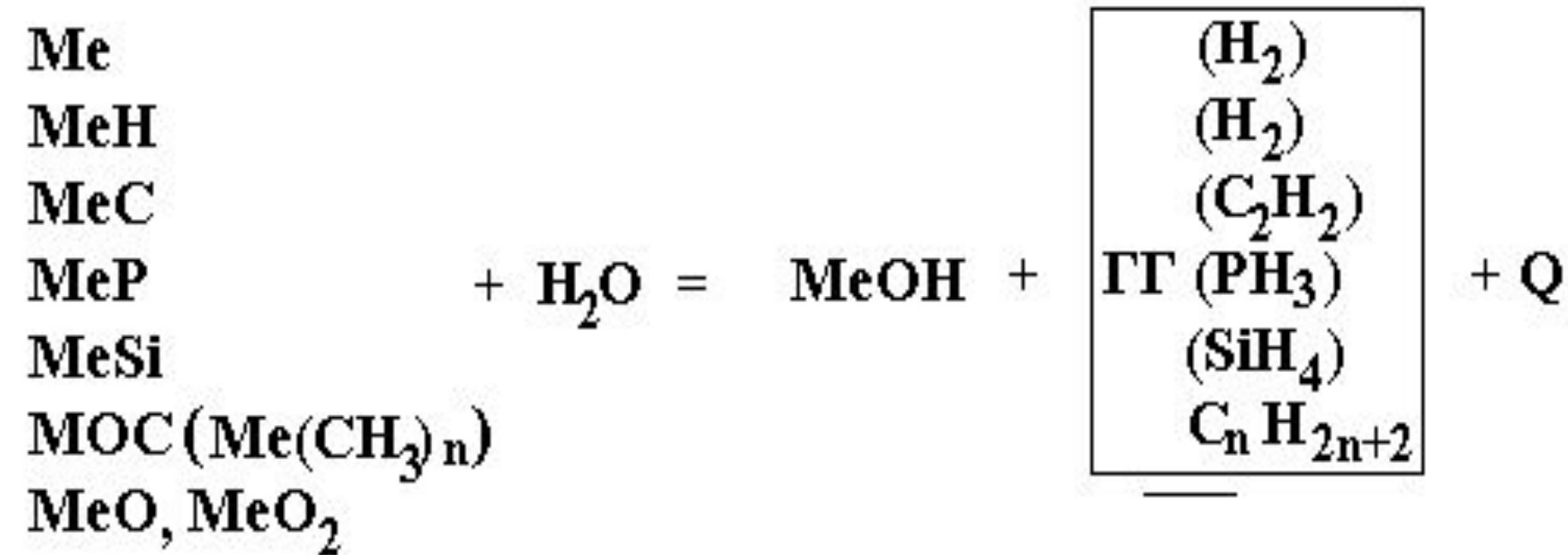
## 2.2. ХІМІЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ РЕЧОВИН ПРИ КОНТАКТІ З ВОДОЮ

Реакції супроводжуються виділенням тепла, під впливом якого займаються горючі продукти реакції або речовини, які знаходяться в контакті.

*При контакті з водою самозаймаються:*

- лужні метали;
- гідриди металів ( $\text{NaN}$ ;  $\text{KN}$ ;  $\text{CaH}_2$ );
- оксиди і пероксиди металів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ),
- карбіди металів ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2$ ),
- фосфіди та силіциди різних металів,
- металоорганічні сполуки.

МЕТАЛ, + вода → ГІДРО + ГОРЮЧІ + ТЕПЛО  
 МЕТАЛО- -КСИД ГАЗИ  
 СПОЛУКА



Виникає *горіння горючих газів*, що виділяються, або *інших горючих речовин*, які знаходяться в *контакті* з оксидами і пероксидами металів.



# 3. ТЕПЛОВЕ САМОЗАЙМАННЯ

**Теплове самозаймання** - виникнення горіння внаслідок самонагрівання системи під впливом тривалого зовнішнього нагріву речовини вище за температуру самонагрівання.

## Механізм теплового СЗ

1. Розкладання речовини під впливом тривалого зовнішнього нагріву на газоподібні продукти і твердий вуглецевий залишок.
2. Окислення *газоподібних продуктів розкладання* з виділенням тепла, що призводить до прискорення самонагрівання.

3. Окислення *твердого вуглецевого залишку*, що призводить до додаткового самонагрівання матеріалу і збільшення температури.

4. При досягненні критичної температури швидкість реакцій окислення різко збільшується, процес СН переходить в СЗ.

**Виникає дифузійне гетерогенне горіння вуглецевого залишку - тління.**

### Схема теплового СЗ

газ.прод.розклад.+O<sub>2</sub> → виділ.Q → t↑ → W<sub>хр</sub>↑

ГР → розкладання

горіння

тв.вуглец.залиш.+O<sub>2</sub> → виділ.Q → t↑ → W<sub>хр</sub>↑

## **4. ФІЗИЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ**

**Фізичним** називається самозаймання, викликане самонагріванням матеріалу внаслідок протікання фізичних процесів, що супроводжуються виділенням тепла - **тертя та адсорбції**.

**Адсорбція** - поглинання і утримування пари та газів на поверхні твердої речовини.

### **Механізм фізичного СЗ вугілля**

1. Первинне самонагрівання вугілля за рахунок адсорбції повітря і пари води на поверхні вугілля. Всередині штабеля, де ускладнена тепловіддача, відбувається повільне зростання температури до **60°C**.

2. Хімічна взаємодія адсорбованого кисню з матеріалом вугілля (**хемосорбція**) з утворенням пероксидних комплексів. Внаслідок первинного окислення вугілля розігрівається до **120 -140°C**.
3. Розкладання пероксидних комплексів (при  $t \approx 150^\circ\text{C}$ ) з утворенням газоподібних продуктів і твердого вуглецевого залишку.
4. Окислення *газоподібних продуктів розкладання* з виділенням додаткового тепла, що призводить до прискорення самонагрівання. Температура в осередку підіймається до **200-210°C**.
5. Окислення *твердого вуглецевого залишку*, що призводить до самонагрівання осередку до **450°C**.
6. Швидкість реакцій окислення різко збільшується, процес СН переходить в СЗ. Виникає дифузійне гетерогенне горіння вуглецевого залишку.

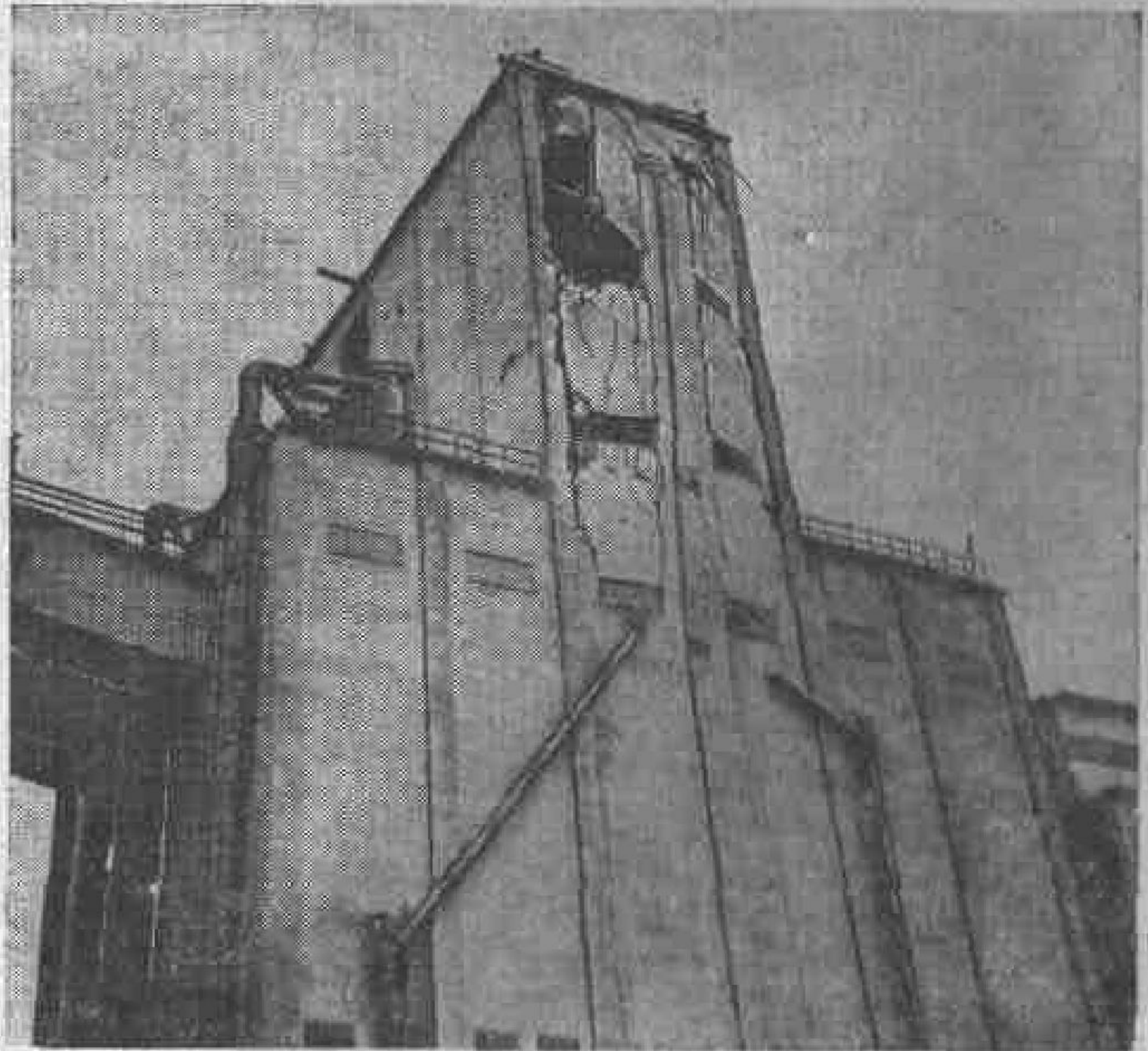
## 5. МІКРОБІОЛОГІЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ

Мікробіологічним називають самозаймання, яке виникає внаслідок тепловиділення при життєдіяльності рослинних клітин і мікроорганізмів.

тип підприємства	число вибухів	%
Елеватори	50	25.5
Комбікормові заводи	73	37.5
Борошномельні заводи	33	17.0
Склади комбікормів	31	16.0
Хлібокомбінати	8	4.0

Причини вибухів:

- несправності виробничого обладнання - 27,7%,
- *самозайманням рослинної сировини* - 22,5%,
- порушення правил виконання вогневих робіт - 20%



# Механізм мікробіологічного СЗ рослинної сировини

В скупченні рослинного матеріалу відбувається первинне утворення тепла за рахунок

а) життєдіяльності рослинних клітин та мікроорганізмів:



в) поглинання пористим продуктом розкладання рослинного матеріалу парів та газів із газового середовища (*тепло адсорбції*);

г) реакцій окислення продуктів розкладання сировини (*тепло хімічної реакції*).

# Етапи процесу самонагрівання при мікробіологічному самозайманні:

1. Тепловиділення при диханні рослинної сировини і життєдіяльності мікроорганізмів. Температура підіймається до **60-70°C**.
2. Загибель мікроорганізмів, початок розкладання білків та інших органічних сполук з утворенням газоподібних продуктів і твердого пористого вуглецевого залишку.
3. Адсорбція парів і повітря на поверхні пористого вугілля, що утворилося. Температура рослинної сировини підіймається до **100-130°C**.



4. Хемосорбція і розклад нових сполук з утворенням пористого вугілля і горючих газів ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  та інших).
5. Окислення газоподібних вуглеводнів, що виділилися, температура підіймається до **180-200°C**.
6. Окислення твердого вуглецевого залишку, що утворився при розкладанні рослинної сировини. Температура підіймається до **400-450°C**.
7. Швидкість реакції окислення різко збільшується, процес  $\text{CН}$  переходить в  $\text{CЗ}$ .

**Виникає гетерогенне горіння вуглецевого залишку.**

# **Завдання на самопідготовку:**

1. Вивчити літературу:

Демидов, Шандыба, Щеглов - Горение и свойства горючих материалов, с.70-82,

Демидов, Саушев - Горение и свойства горючих веществ, стр.109-130.

2. Підготуватися до практичного заняття