

Лекция 5

Возникновение горения и распространение пламени

ТЕМПЕРАТУРА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Условием возникновения теплового самовоспламенения является превышение скорости выделения тепла (q_1) над скоростью его отвода (q_2).

Согласно теории теплового самовоспламенения $T_{\text{св}}$ зависит от скорости тепловыделения и теплоотвода, поскольку является температурой теплового равновесия ($q_1 = q_2$):

$$QVKC_{\Gamma}^n C_o^m e^{-E_{\text{акт}}/RT_c} = \alpha F (T_{\text{св}} - T_0).$$

Установлено, что $T_{\text{св}}$ зависит не только от V горючей смеси, но и от формы сосуда, в котором вещество находится, так как с изменением формы сосуда изменяется удельная поверхность тепловода (F/V). В одинаковых по форме сосудах она тем меньше, чем больше объем сосуда (V). С увеличением объема (V) удельная поверхность тепловода (F/V) уменьшается, q_2 падает и $T_{\text{св}}$ понижается.

Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением объема до тех пор, пока он не достигнет какой-то определенной величины, дальнейшее увеличение объема уже практически не сказывается на величине $T_{\text{св}}$. Это связано с тем, что в больших объемах горючая смесь самовоспламеняется не во всем объеме одновременно, а в его части, в которой созданы для этого оптимальные условия.

При очень малом объеме сосуда удельная поверхность теплоотвода (F/V) становится такой большой, что q_1 не может превысить q_2 и самовоспламенение не наблюдается. На этом принципе сконструированы огнепреградители, предназначенные для предотвращения распространения горения по газовым смесям.

Большую F/V можно получить не только уменьшая V сосуда, но и придавая ему соответствующую форму, например форму щели.

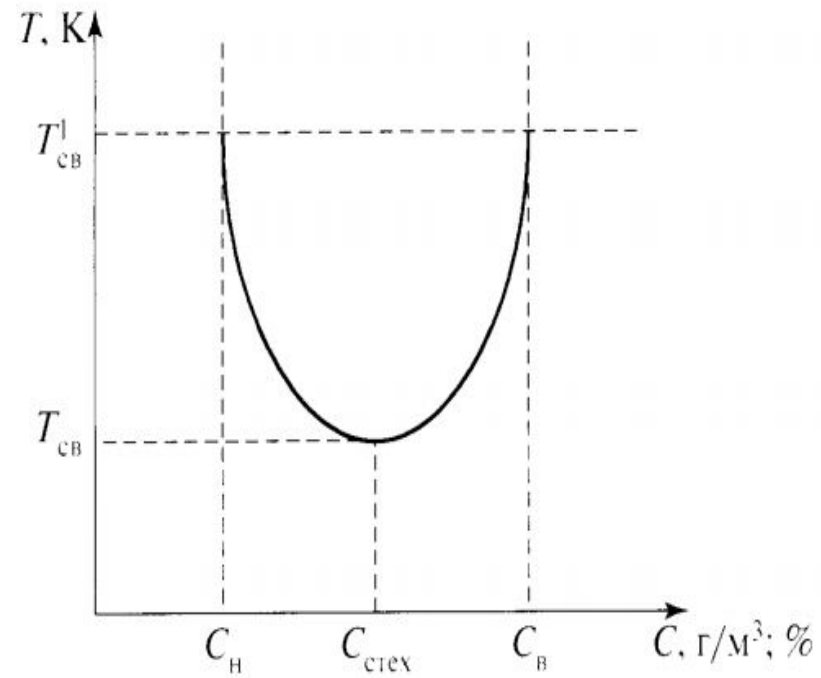
Щелевыми огнепреградителями снабжены взрывоопасные светильники и электромоторы.

Если мы обратимся к уравнению теплового равновесия

$$QVKC_{\Gamma}^n C_{\circ}^m e^{-E_{\text{акт}}/RT_C} = \alpha F (T_{\text{св}} - T_0),$$

выражающему условие самовоспламенения, то увидим, что скорость тепловыделения является функцией концентрации горючего (C_{Γ}) и окислителя (C_{\circ}). С ростом концентрации компонентов горючей смеси скорость тепловыделения растет и достигает своего максимального значения для стехиометрической смеси.

Зависимость температуры самовоспламенения от состава горючей смеси



Из графика следует: для стехиометрической смеси $T_{\text{св}}$ минимальна, а при концентрации горючего, равной $C_{\text{н}}$ или $C_{\text{в}}$, температура $T_{\text{св}}$ максимальна. При возникновении воспламенения наиболее опасны стехиометрические и близкие к ним составы горючей смеси, так как они имеют наименьшую температуру самовоспламенения $T_{\text{св}}$.

Температура самовоспламенения зависит от химического строения горючего вещества.

Окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе горения, протекают по цепному механизму через ряд стадий, связанных с разрывом связей в молекулах и образованием активных радикалов. Чем выше энергия разрыва связи, тем труднее протекает реакция окисления и, следовательно, тем выше $T_{\text{св}}$.

В одном гомологическом ряду углеводородов первые члены ряда обладают наибольшей $T_{\text{св}}$. По мере увеличения длины углеродной цепи энергия связи С–Н ослабевает и $T_{\text{св}}$ уменьшается. Соединения с кратными связями окисляются легче и имеют меньшую температуру самовоспламенения по сравнению с предельными углеводородами. Для твердых горючих веществ $T_{\text{св}}$ тем ниже, чем больше степень их измельчения.

На величину температуры самовоспламенения влияет наличие примесей в горючей смеси, катализирующих или ингибирующих процесс ее окисления. Например, $T_{св}$ бензола в стеклянном сосуде — 853 К, в железном сосуде — 1026 К. Введение флегматизаторов и ингибиторов в горючую смесь уменьшает скорость химической реакции W повышает ее $T_{св}$ и способствует прекращению горения.

*Температура самовоспламенения как показатель
пожарной опасности имеет большое
практическое значение.*

По ее величине определяют группу взрывоопасных смесей. Существует шесть групп смесей — от температур T_1 до T_6 (к T_1 относятся горючие вещества с $T_{\text{св}} > 450$ °С, к T_6 — от 85 до 100 °С).

Допустимая температура нагрева рабочей поверхности технологических аппаратов, электрического оборудования не должна превышать 80% от стандартной $T_{\text{св}}$.

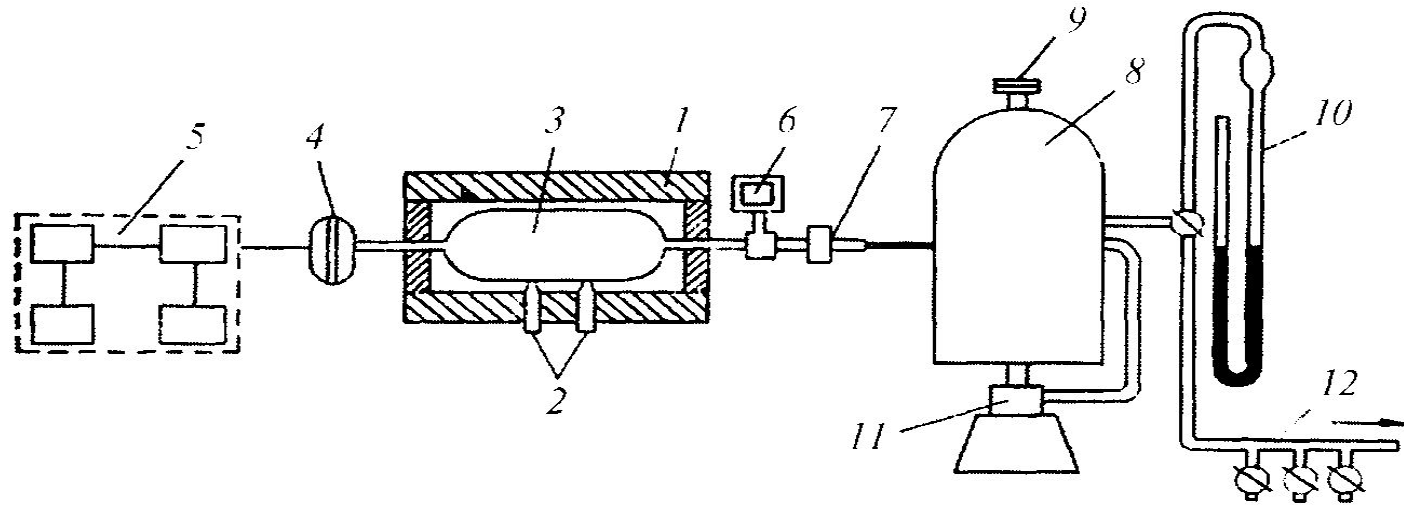
Стандартной $T_{\text{св}}$ называется самая низкая температура, до которой должна быть нагрета наиболее легковоспламеняемая смесь данного газа или пара с воздухом, близкая к стехиометрической концентрации, чтобы она воспламенилась без внесения в нее постороннего источника зажигания.

Стандартную $T_{\text{св}}$ для стехиометрического состава смеси определяют в сосудах стандартных размеров. Существует несколько экспериментальных методов определения стандартной $T_{\text{св}}$, которые различаются способами нагрева и смешения горючего с окислителем.

1. *Метод впуска для газов.* Впервые предложен Ле-Шателье.

Метод рекомендован для определения $T_{\text{св}}$ и периода индукции. Газообразную смесь горючего с окислителем впускают в предварительно вакуумированный до остаточного давления 400—670 Па реакционный сосуд, помещенный в печь с регулируемым нагревом. За $T_{\text{св}}$ принимают температуру стенок сосуда, при которой после установления нормального давления горючей смеси наблюдается ее самовоспламенение.

Схема установки для определения температуры самовоспламенения газов методом впуска



1 — нагревательная печь; *2* — термопары; *3* — реакционный сосуд; *4* — датчики давления; *5* — блок записи давления; *6* — электромагнитный клапан; *7* — огнепреградитель; *8* — смеситель; *9* — предохранительный клапан; *10* — ртутный манометр; *11* — насос-мешалка; *12* — краны

2. *Метод струй* впервые применен Диксоном.

Потоки горючего газа и окислителя нагреваются
раздельно в концентрических трубках.

Самовоспламенение происходит при смешении
потоков при произвольном и неопределенном
составе смеси.

3. *Метод капли* — наиболее простой и распространенный (ГОСТ 13920-68). Его применяют для определения $T_{\text{св}}$ жидкостей и легкоплавких твердых веществ. В нагретый до определенной температуры сосуд вводят по каплям горючую жидкость. Та температура сосуда, при которой произойдет самовоспламенение жидкости, является ее стандартной $T_{\text{св}}$.

3. САМОВОЗГОРАНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Процесс самовозгорания —

это возникновение горения веществ и материалов в результате их самонагревания.

Самонагревание веществ, находящихся в атмосфере воздуха, обусловлено химическими и физическими процессами, происходящими в них с выделением тепла: окисление, разложение, полимеризация, адсорбция и др. Склонность вещества к самонагреванию является функцией: 1) скорости физико-химического процесса, протекающего с выделением теплоты, 2) коэффициента теплопроводности λ , 3) удельной поверхности теплоотвода F/V и т.д.

Температурой самонагревания называется самая низкая температура вещества, при которой возникает его самонагревание.

Температура самонагрева многих горючих веществ и материалов ниже обычной комнатной температуры. Так, например, алюминиевый порошок при соприкосновении с воздухом способен окисляться и самонагреваться до возникновения горения уже при 10 °С. Это объясняется тем, что теплопроводность λ алюминиевого порошка в 3200 раз меньше теплопроводности кускового алюминия. Вследствие этого выделяющееся при окислении тепло аккумулируется порошком, что ведет к подъему температуры, повышению скорости реакции окисления и к самовозгоранию.

*Вещества, имеющие температуру самонагрева
менее 50 °С, условно выделены в отдельную группу
и названы пирофорными.*

В зависимости от причин выделения теплоты в начальной стадии самонагревания различают самовозгорание *тепловое, химическое* и *микробиологическое*.

Тепловое самовозгорание возникает под воздействием внешнего нагрева вещества выше температуры самонагревания. К нему способны масла, жиры, каменные угли, некоторые химические соединения. Их самонагревание обуславливается процессами самоокисления.

Химическим называется *самовозгорание*,
возникающее в результате химического
взаимодействия веществ. Оно возникает в месте
контакта реагирующих веществ, протекающего с
выделением теплоты.

Различают две группы веществ:

- вещества, самовозгорающиеся при контакте с воздухом и водой;
- вещества, самовозгорающиеся при контакте с окислителями (Cl_2 , F_2 и другими окислителями).

Самовозгорание в результате самонагревания, возникшего под действием жизнедеятельности микроорганизмов в массе материала, называется *микробиологическим*. К нему способны многие растительные материалы (сено, хлопок, силосная масса и др.)

Основные стадии самовозгорания:

- а) самонагревание при условии: $q^+ > q^-$ — тепловыделение превышает теплоотвод;
- б) самоускорение экзотермического физико-химического процесса, приводящее к горению.

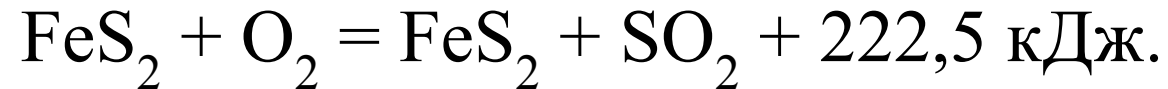
Таким образом, самовоспламенение и самовозгорание, приводящие к возникновению горения веществ и материалов, имеют одну и ту же сущность. Различия этих процессов определяются разными скоростями физико-химических экзотермических процессов, лежащих в их основе. При возникновении самовоспламенения горение горючей смеси протекает сразу во всем объеме. Самовозгорание приводит к возникновению очага пожара.

3.1. Самовозгорание веществ от контакта с воздухом и водой

Сульфиды железа (FeS , FeS_2 , Fe_2S_3) способны самовозгораться на воздухе при низких температурах вследствие их способности окисляться кислородом воздуха. Пирит (FeS_2) встречается в природе — в каменном угле, в рудах цветных металлов, в железной руде.

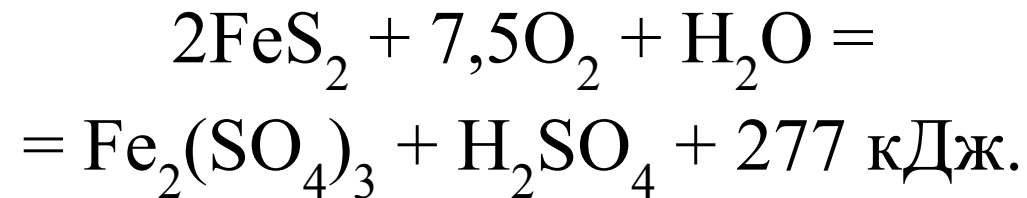
Сульфиды (FeS , Fe_2S_3) образуются в технологическом оборудовании (аппаратах), где обрабатываются или хранятся продукты, содержащие сероводород, серу и органические сернистые соединения.

Самовозгорание пирита протекает по реакции



Такие процессы отмечены на заводах по производству серной кислоты (H_2SO_4), в рудниках, на складах.

Самовозгоранию пирита способствует влага:

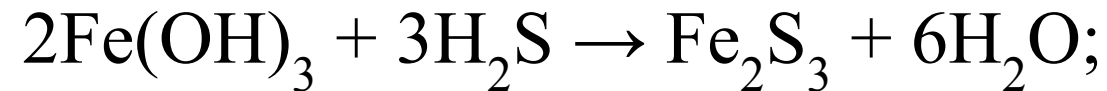


При образовании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ объем пирита увеличивается, происходит его растрескивание и измельчение, что благоприятствует его самовозгоранию.

Еще большую пожарную опасность, чем самовозгорание пирита, представляет самовозгорание сульфидов, образующихся в технологической аппаратуре, так как их самовозгорание чаще всего протекает в воздухе, смешанном с горючими парами и газами. Обычно самовозгорание в технологических аппаратах происходит после их освобождения от хранимого или обрабатываемого продукта, т.е. при возникновении контакта с кислородом воздуха.

Самовозгорание сульфидов железа в производственной аппаратуре *предотвращают* следующими методами:

- *очисткой* от H_2S обрабатываемого или хранимого продукта, так как Fe_2S_3 образуется при взаимодействии с сероводородом:



- *антикоррозионным покрытием* внутренней поверхности аппаратуры;
- *продуванием* аппаратуры паром или продуктами сгорания для удаления горючих паров и газов;
- *заполнением* аппаратуры *водой* и *медленным спуском* ее, что ведет к окислению сульфидов без ускорения реакции.

К группе веществ, самовозгорающихся от воздействия на них кислорода воздуха, относятся:

- фосфор белый (желтый);
- фосфористый водород (фосфин);
- водородистый кремний SiH_4 (силан);
- цинковая пыль;
- алюминиевая пудра;
- карбиды щелочных металлов;
- сульфиды рубидия, цезия и другие вещества, способные окисляться на воздухе с выделением теплоты, реакция ускоряется до горения.

3.2. Самовозгорание жиров и масел

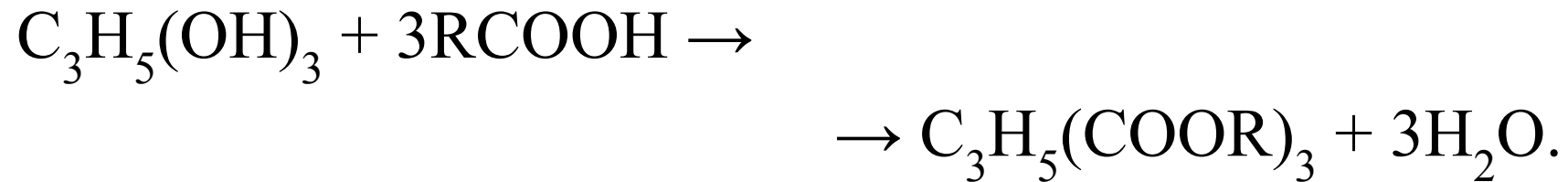
По своему происхождению масла подразделяются на минеральные, растительные и животные. Минеральные масла представляют собой смесь глицеридов предельных карбоновых кислот, не имеющих двойных связей. Растительные и животные жиры — это смесь глицеридов предельных и непредельных. Глицериды — сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот.

В общем виде формулу глицеридов можно представить следующим образом:



где COOR — остаток кислоты; C_3H_5 — остаток глицерина.

Реакция образования глицеридов:



Глицериды могут образоваться при взаимодействии глицерина с предельными кислотами общей формулы $C_n H_{2n+1} COOH$.

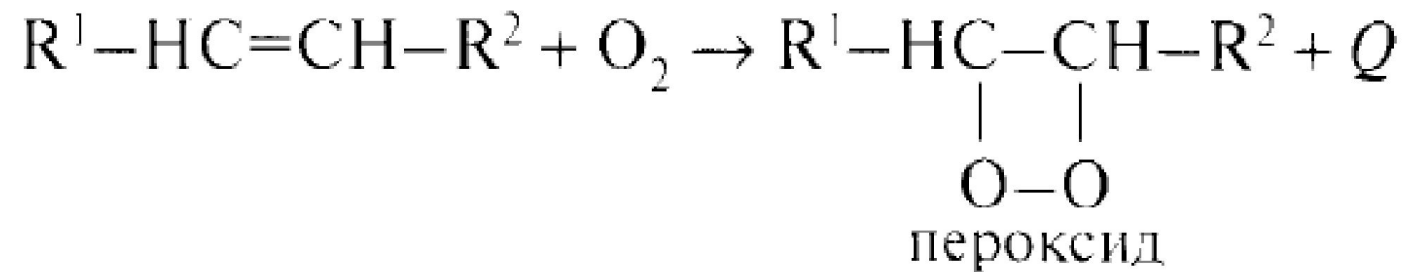
Например, глицерид пальмитиновой кислоты ($C_{15} H_{31} COOH$) имеет формулу $C_3 H_5 (C_{15} H_{31} COO)_3$, а стеариновой кислоты ($C_{17} H_{35} COOH$) – $C_3 H_5 (C_{17} H_{35} COO)_3$.

Масла с высоким содержанием глицеридов предельных кислот незначительно подвержены самонагреванию и самовозгоранию. С малым содержанием глицеридов предельных кислот — не склонны к нему.

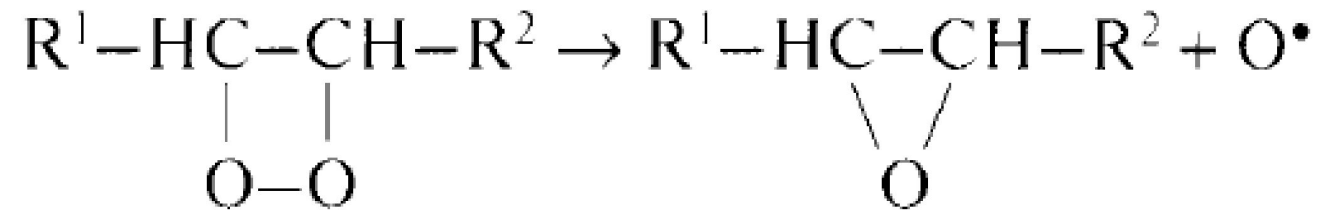
Масла с высоким содержанием глицеридов непредельных карбоновых кислот имеют склонность к самонагреванию и самовозгоранию.

Процесс самонагревания и самовозгорания масел, содержащих большое количество глицеридов непредельных кислот, протекает за счет процессов их самоокисления под действием O₂ воздуха.

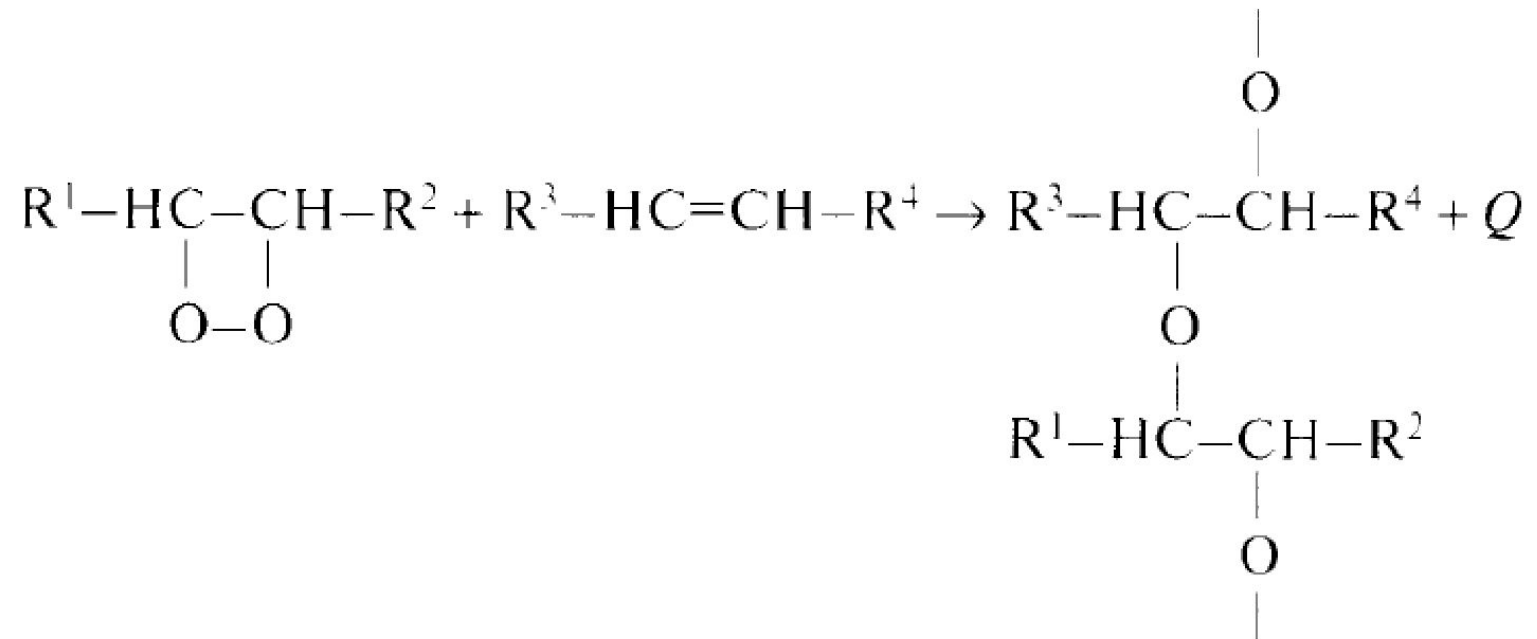
У многих органических веществ способность самоокисляться связана с наличием в их структуре двойных связей. Электроны этой связи подвижны и легко поляризуемы. При взаимодействии с O_2 воздуха они легко раскрываются, присоединяя кислород и образуя пероксиды по схеме



Пероксиды разлагаются с выделением атомарного кислорода (O^\bullet), который вызывает цепную реакцию окисления органических соединений, и процесс приобретает цепной характер:



Органические пероксиды также инициируют реакции полимеризации:



Радикал O^{\bullet} взаимодействует даже с трудноокисляющимися компонентами масел (глицеридами предельных кислот). Процесс протекает экзотермически.

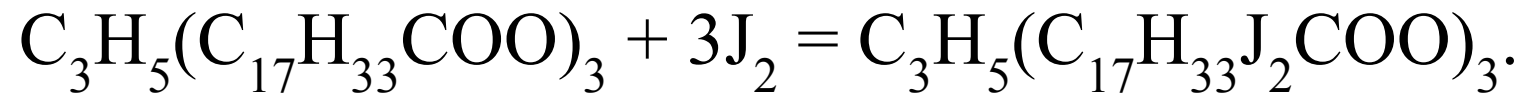
Чем больше двойных связей содержится в глицериде, тем больше O_2 присоединяется к его молекуле, тем больше тепла выделяется при окислении (так как процесс экзотермический) и тем больше способность глицеридов (соответственно и масел) к самовозгоранию.

Увеличение поверхности окисления (смачивание маслом волокнистых материалов) также увеличивает вероятность самовозгорания, поэтому нельзя складировать промасленные материалы в кучи и штабеля.

Наличие двойных связей определяют из структуры масел, а склонность к самовозгоранию — по *йодному числу* (m_j), массе йода, которую присоединит 100 г масла, содержащего непредельные соединения.

ПРИМЕР 1

1. Записываем химическую реакцию взаимодействия глицерида олеиновой кислоты с йодом J_2 :



2. Рассчитываем молекулярную массу глицерида — она равна 884 г/моль.

3. Составляем пропорцию по реакции:

- с 884 г глицерида взаимодействует $127 \cdot 2 \cdot 3$ г J_2 ;
- со 100 г масла взаимодействует x г J_2 ;

$$x = m_J = 86,2 \text{ г.}$$

4. Определяем склонность к самовозгоранию.

Масла, у которых:

- $m_J > 100$ — склонны к самовозгоранию;
- $m_J < 100$ — мало склонны к самовозгоранию;
- $m_J < 50$ — не склонны к самовозгоранию.

Сделаем вывод о склонности к самовозгоранию.

ПРИМЕР 2

Рассчитайте йодное число подсолнечного масла, имеющего состав:

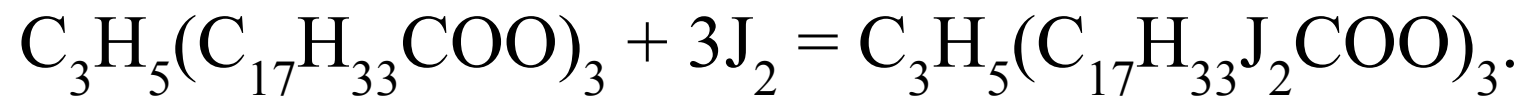
- тристеарата — 9%;
- триолеата — 38%;
- трилинолеата — 53%.

РЕШЕНИЕ

Расчет будем производить по содержанию триолеата и трилинолеата.

Содержание тристеарата при расчете не учитываем, так как он не содержит двойных связей и не присоединяет йод.

1. Составляем уравнение химической реакции взаимодействия триолеата с йодом:



2. Рассчитываем молекулярную массу триолеата по брутто-формуле:

$$M = 884 \text{ г/моль.}$$

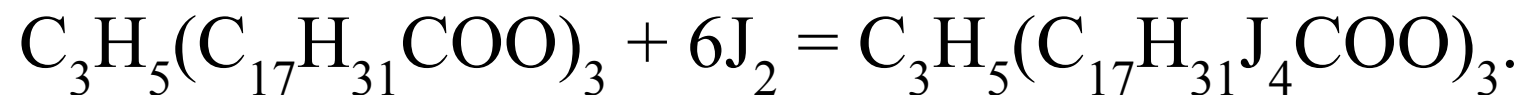
3. Составляем пропорцию и определяем m_J :

$$884 - 254 \cdot 3$$

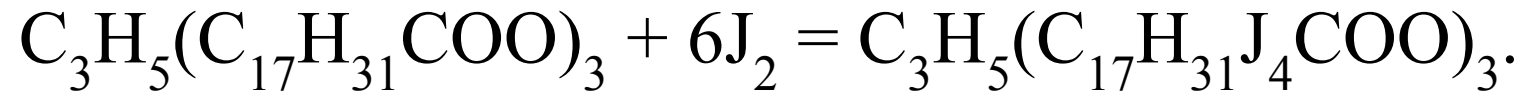
$$38 - x;$$

$$x = \frac{254 \cdot 3 \cdot 38}{884} = 32,76 \text{ г.}$$

4. Записываем химическую реакцию взаимодействия триолеата с йодом:



4. Записываем химическую реакцию взаимодействия триинолеата с йодом:



5. Рассчитываем молекулярную массу триинолеата:

$$M = 878 \text{ г/моль.}$$

6. Составляем пропорцию и определяем m_{I} :

$$878 - 254 \cdot 6$$

$$53 - x$$

$$x = \frac{254 \cdot 6 \cdot 53}{878} = 92 \text{ г.}$$

7. Определяем суммарное йодное число:

$$m_{\text{I}} = 32,76 + 92 = 124,76 = 125 \text{ г.}$$

ОТВЕТ

Суммарное йодное число составляет 125 г. Подсолнечное масло данного состава склонно к самовоспламенению.