

Теория горения горючих дисперсных материалов

Лекция 7 по теории горения и
взрыва для гр. ДБЖ-09

Жидкости — это вещества в конденсированном состоянии, промежуточном между твердыми и газообразными.

Жидкости, подобно твердым веществам, обладают малой сжимаемостью и большой плотностью, не обладают упругостью и легко текут. В жидкостях расстояние между молекулами — порядка размеров самих молекул, а силы межмолекулярного взаимодействия весьма значительны.

Горючими жидкостями называют жидкости, способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания.

Их можно разделить на индивидуальные вещества и смеси.

К смесям относятся бензин, дизельное топливо, керосин, растительные масла различных марок. Бензин представляет собой смесь углеводородов различного строения, бесцветная жидкость с пределами кипения 30...205°C, плотностью 700...780 кг/м³; марки отечественных автомобильных бензинов.

Горение жидкостей представляет собой сложный физико-химический процесс, протекающий при взаимном влиянии кинетических, тепловых и гидродинамических явлений. Горение жидкостей происходит в газовой (паровой) фазе. В результате испарения над поверхностью жидкости образуется паровая струя, смешение и химическое взаимодействие которой с кислородом воздуха обеспечивает формирование зоны горения.

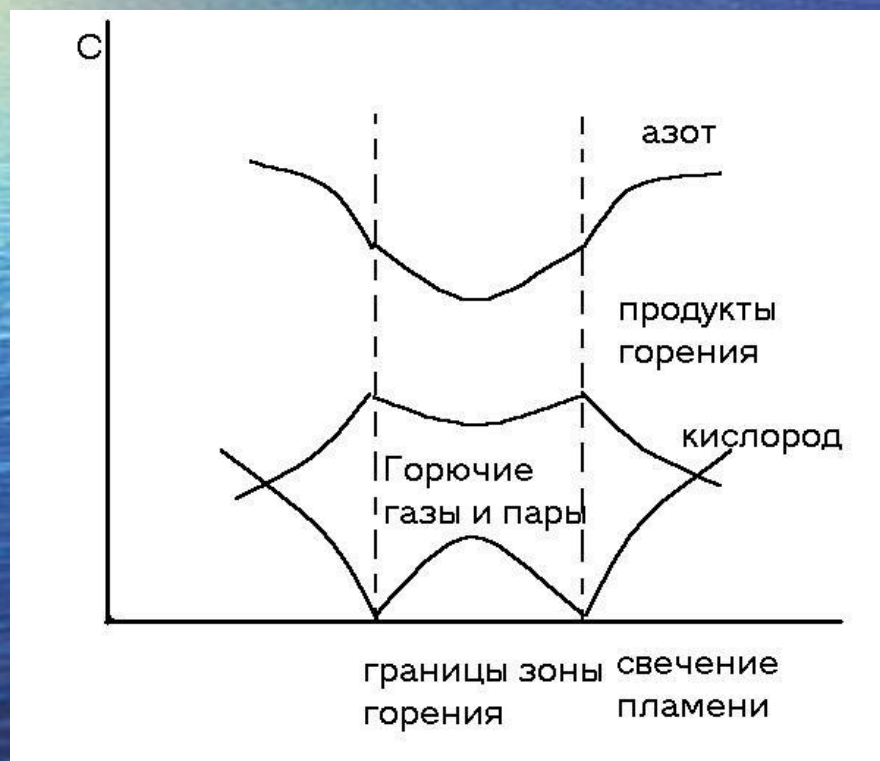


Рис. Распределение концентраций газов и паров в ламинарном и диффузионном пламени.

Важнейшей характеристикой жидкости, от которой зависит процесс горения, является температура кипения – температура, при которой происходит переход вещества из жидкого состояния в парообразное не только на поверхности, как при испарении, но и по всему объему.

Температура кипения индивидуальных углеводородов при атмосферном давлении может быть определена:

$$t_{\text{кип}} = (10\sqrt{10M} - 375) - 150$$

где M – молекулярная масса вещества.

Температурные пределы воспламенения применяют при расчете безопасных температурных режимов работы закрытых технологических аппаратов с жидкостями и летучими твердыми веществами. Безопасной (в отношении возможности образования взрывоопасных паровоздушных смесей) следует считать температуру веществ $t_{\text{без}}, ^\circ\text{C}$ при которой соблюдается следующие неравенства:

$$t_{\text{без}} \leq t_{\text{н}} + \Delta t_{\text{н}}$$
$$t_{\text{в}} + \Delta t_{\text{в}} \leq t_{\text{без}} \leq 0,8 t_{\text{св}}$$

где $\Delta t_{\text{н}}, \Delta t_{\text{в}}$ – допустимые величины температур, зависящие от природы жидкости, $t_{\text{св}}$ – температура самовоспламенения жидкости.

Состояние вещества, при котором исчезает различие между его жидкой и газообразной фазами, называется критическим. Оно возникает при определенных значениях давления и температуры, называемых критическими: критической называется температура, выше которой вещество не может находиться в жидком состоянии; критическим называется давление, при котором еще сохраняется возможность сжижения газообразной фазы.

Объем, который занимает вещество в критическом состоянии, также называется критическим. Критические параметры вещества связаны следующим соотношением:

$$Z_{кр} = P_{кр} \cdot V_{кр} / RT_{кр}$$

R – универсальная газовая постоянная; $Z_{кр}$ – константа, равная 0,375 (для газов, удовлетворяющих уравнению состояния Ван-дер-Ваальса; для паров углеводородов тяжелее пропана – 0,27).

По способам хранения и транспортирования вещества можно разделить на четыре основные категории:

вещества, у которых критическая температура ниже температуры окружающей среды, называются криогенными, для сжижения их необходимо охладить и сжать. Поведение разлитой криогенной жидкости подобно поведению воды, налитой на раскаленную поверхность: капли жидкости парят над поверхностью подобно пузырькам кипящей воды;

вещества, у которых критическая температура выше, а точка кипения ниже температуры окружающей среды. Для сжижения их достаточно сжать, они отличаются способностью к "мгновенному испарению", то есть при разгерметизации емкости части жидкости испаряется, а оставшаяся охлаждается до точки кипения при атмосферном давлении;

вещества, у которых критическое давление выше атмосферного и точка кипения выше температуры окружающей среды, находятся при атмосферном давлении в жидком состоянии, в холодную погоду при атмосферном давлении бутан – жидкость, а этиленоксид в жаркую погоду – сжиженный газ;

вещества, содержащиеся при повышенных температурах. Жидкости 3-й категории, указанные выше, в рабочих условиях могут вести себя подобно сжиженным газам, если они содержатся при подводе тепла и под давлением при температурах выше их атмосферной точки кипения. Характерным примером может служить водяной пар в котлах.

Горение твердых веществ. В условиях большинства пожаров горят твердые вещества, которые широко используются в различных отраслях и быту. К ним относятся органические и неорганические вещества и материалы.

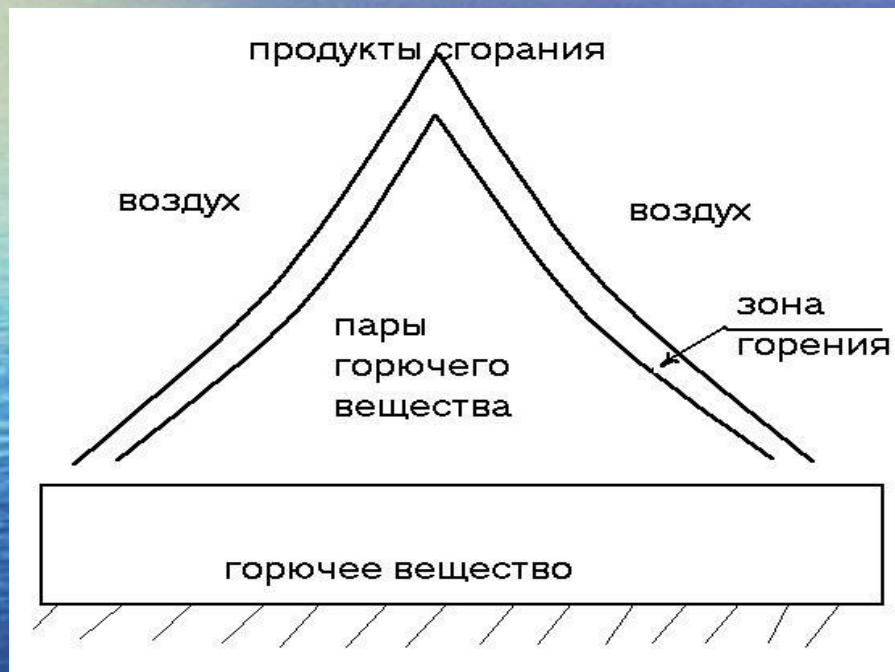


Рис. Строение ламинарного пламени

Горение органических материалов.

Состав некоторых целлюлозных материалов

| Горючий материал | Элементарный состав, % | | | | Содержание влаги и золы, % | |
|------------------|------------------------|------|-------|------|----------------------------|------|
| | С | Н | О | N | влага | зола |
| дуб | 46,08 | 5,50 | 38,18 | 1,14 | 7,0 | 2,1 |
| сосна | 46,00 | 5,50 | 39,20 | 0,90 | 7,0 | 1,1 |
| солома | 39,06 | 4,70 | 42,20 | 1,01 | 8,0 | 5,0 |
| хлопок | 42,40 | 5,92 | 46,60 | 0,58 | 4,0 | 0,5 |

Состав неконденсирующихся газов, образующихся при различной температуре разложения древесины

| Характеристика | Температура разложения древесины, °С | | | | | |
|--|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| состав, % (об.) диоксида углерода | 75,00 | 56,02 | 49,36 | 43,20 | 40,98 | 38,56 |
| оксид углерода | 25,00 | 40,17 | 34,00 | 29,01 | 27,20 | 25,19 |
| метан | - | 3,75 | 14,31 | 21,72 | 23,42 | 24,94 |
| этилен | - | - | 0,86 | 3,68 | 5,74 | 8,50 |
| водород | - | - | 1,47 | 2,34 | 2,66 | 2,51 |
| выход газов на 100 кг древесины, м ³ | 0,4 | 5,6 | 9,5 | 12,8 | 14,3 | 16,0 |

Полимеры отличаются высоким содержанием углерода, и большинство из них не содержит кислород, поэтому для их горения необходим значительный объем воздуха 10...12 м³/кг. Горение полимеров происходит с образованием продуктов неполного сгорания – сажи.

Элементарный состав некоторых полимеров, %

| Полимерный материал | С | Н | О | N |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| изопреновый каучук | 88,25 | 11,75 | - | - |
| капрлактам | 63,7 | 9,75 | 14,2 | 12,35 |
| натуральный каучук | 88,25 | 11,75 | - | - |
| полипропилен | 85,4 | 14,6 | - | - |
| полиакрилаты | 55,9 | 6,9 | 37,2 | - |
| полиэтилен | 85,8 | 14,2 | - | - |
| фенолформальдегидная смола | 78,8 | 5,05 | 16,15 | - |

При горении жидкости, массовую скорость выгорания твердых веществ относят к единице поверхности горения, то есть поверхности горючего вещества, с которой в данный момент времени в зону горения поступают пары и газы. Такая массовая скорость выгорания твердых веществ называется удельной и не зависит от размеров поверхности твердых веществ и изменяется в зависимости от температуры и влажности веществ.

Практическое определение удельной скорости выгорания твердых материалов очень затруднено, так как поверхность горения многих из них не представляет ровную плоскость. В связи с этим расчет скорости выгорания ведут на единицу площади проекции поверхности горения на горизонтальную плоскость.

Удельная массовая скорость выгорания некоторых материалов

| Горючий материал | Удельная массовая скорость выгорания, кг/(см ² ·мин) при температуре, °С | | | Принимаемая скорость выгорания, кг/(см ² ·мин) |
|------------------|---|------|------|---|
| | где | 500 | 700 | |
| древесина W=10% | 0,34 | 0,45 | 0,65 | 0,5 |
| стеклопластик | 0,74 | 0,93 | 1,10 | 1,0 |
| каучук СКИ-3 | 0,45 | 0,85 | - | 1,12 |

Перемещение фронта пламени по поверхности твердых веществ называется распространением горения и характеризуется скоростью распространения горения, определяемой по формуле: $U_g = l/\tau$

Горючая пыль – это дисперсная система, состоящая из твердых частиц размером менее 850 мкм, находящихся во взвешенном или осевшем состоянии в газовой среде, способная к самостоятельному горению в воздухе нормального состава.

Пыли по общей классификации коллоидно-дисперсных систем относятся к аэрозолям, в которых дисперсной средой является воздух, а дисперсной фазой – твердое вещество в раздробленном состоянии.

Пыль может образовываться при механическом измельчении твердых тел, а также при получении порошкообразных и пылеобразных веществ методами кристаллизации и сублимации. Осевшая пыль называется аэрогелем (пыль – гель), пыль, находящаяся во взвешенном состоянии, называется аэрозодем (пыль – аэровзвесь); аэрогели и аэровзвеси являются гетерогенными системами. Пыли горючих веществ являются пожаро- и взрывоопасными.

ГОСТ 12.1.044-84 ССБТ регламентирует следующие показатели пожаро- и взрывоопасности горючих аэрозолей и аэрогелей:

для горючих пылей во взвешенном состоянии: нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), минимальная энергия зажигания, максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления при разрыве, минимальное взрывоопасное содержание кислорода;

для пылей, находящихся в осевшем состоянии: температура воспламенения, температура самовоспламенения, температура самонагревания, температура тления, температурные условия теплового самовозгорания, минимальная энергия зажигания, способность гореть и взрываться при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами.

Кондуктивный механизм распространения горения (теплопроводный), продукты горения нагревают воздух, и воздух нагревает частицу до температуры воспламенения, так распространяется горение. В аэровзвесах много воздуха и мало твердой фазы; твердая фаза – является источником тепла, воздух основной поглотитель этого тепла и является адиабатической характеристикой.

Скорость распространения горения должна зависеть от размеров частиц в существенной мере; частицы, горящие в газовой фазе, горят по закону Средневского: время горения пропорционально квадрату диаметра частиц

$$t=k \cdot d^2$$

Можно оценить влияние диаметра частиц на скорость горения частицы, зная толщину прогретой зоны:

$$L = U_M \cdot t$$

$$L = \frac{x}{U_M}$$

отсюда

$$U_M^2 = \frac{x}{t} = \frac{x}{k \cdot d^2}$$

$$U_M \sim \frac{1}{d}$$

Эта зависимость выдерживается в диапазоне с малым диаметром частиц (до 10 мкм), что свидетельствует о справедливости кондуктивного механизма горения. Для более крупной частицы закономерность не сохраняется, аэрозоли с крупными частицами горят быстрее, чем по кондуктивному закону, особенно это проявляется в крупномасштабных системах.

Существует смешанный механизм распространения пламени: кондуктивно-радиационный (предложенный Нуссельтом); тепло передается не только теплопроводностью, но и радиационным способом (излучением). Кассель предложил расчет скорости горения:

$$U_f = \frac{\frac{\chi_g \cdot c_g \cdot (T_2 - T_g)}{L \cdot f} + K_B \cdot (T_2^4 - T_g^4)}{C_n \cdot (T_g - T_0)}$$

где $\frac{\chi_g \cdot c_g \cdot (T_2 - T_g)}{L \cdot f}$ – выражение, характеризующее передачу тепла кондукцией; $K_B \cdot (T_2^4 - T_g^4)$ –

выражение, характеризующее передачу тепла излучением; χ_g – температуропроводность воздуха; c_g – теплоемкость воздуха при постоянном объеме; T_2 и T_g – температуры горения и воспламенения; $L \cdot f$ – толщина зоны горения (зависит от диаметра частиц); T_0 – начальная температура аэрозвеси; K_B – постоянная Больцмана; C_n – теплоемкость пыли.

При горении в трубе происходит движение исходной газовой смеси и снизу вверх происходит увеличение концентрации (частицы аэрозвеси оседают под действием движения газа и не воспламеняются, а попадают в зону продуктов горения, что приводит к увеличению скорости горения).

Нижний концентрационный предел распространения пламени можно рассчитать по формуле Джекниля:

$$НКПР = \frac{(T_{cв} - T_0) \cdot \rho_{в} \cdot c_{в}}{\Delta H_z - (T_{cв} - T_0) \cdot C_n}$$

где $(T_{cв} - T_0) \cdot C_n$ – это тепло необходимое, чтобы нагреть 1 г массы пыли до температуры самовоспламенения; $T_{cв}$ – температура самовоспламенения; T_0 – начальная температура смеси; $\rho_{в}$, $c_{в}$ – плотность и теплоемкость воздуха; ΔH_z – теплота горения пыли в воздушной смеси; C_n – теплоемкость пыли.

Формула для расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени для органических соединений предложена Цером (для расчета процессов горения металлов не применима):

$$НКПР = \frac{100 \cdot M}{a_1 \cdot \beta \cdot \epsilon_1 \cdot (\Delta H_z - \sum V_i \cdot \Delta H_{i1000})}$$

M – молекулярная масса пыли; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакциях горения; ΔH_z – теплота сгорания; V_i – стехиометрический коэффициент продуктов сгорания; ΔH_{i1000} – тепло содержание продуктов сгорания (энтальпия) при нагревании их от 298 до 1000 К; a_1 и ϵ_1 – эмпирические коэффициенты для данного класса горючих материалов.

Формула для расчета нижнего концентрационного предела для органических соединений:

$$НКПР = a - \frac{b}{\Delta H_z}$$

где a и b эмпирические коэффициенты.