

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 λ);

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

- 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:

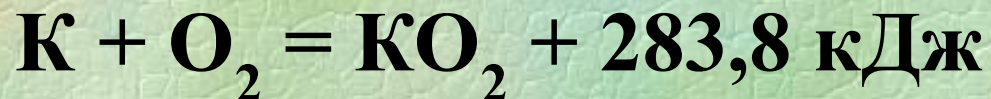
- **самозаймання при контакті з киснем повітря;**
- **самозаймання при контакті з водою;**
- **самозаймання при контакті з хімічними окислювачами.**

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 (одіфа, лаки

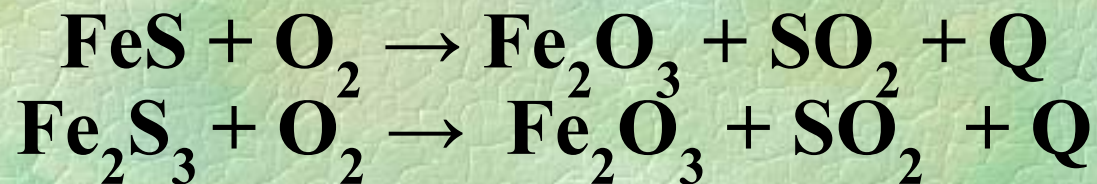
Самозаймання сірчистого заліза FeS , FeS_2 , Fe_2S_3

- **В природі:** пірит 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 FeS або Fe_2S_3 внаслідок взаємодії металевих конструкцій з сіркою S або H_2S . 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.

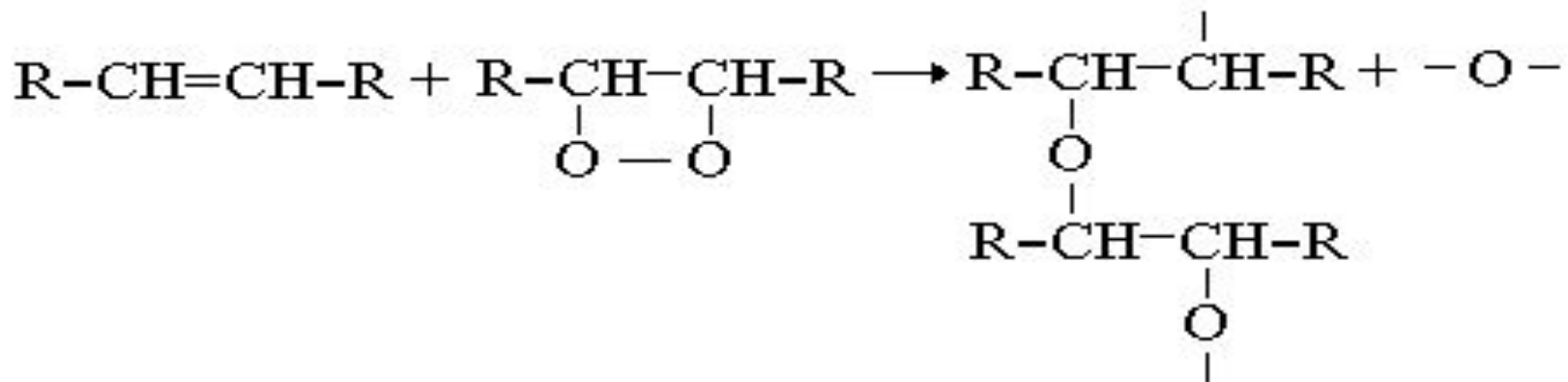
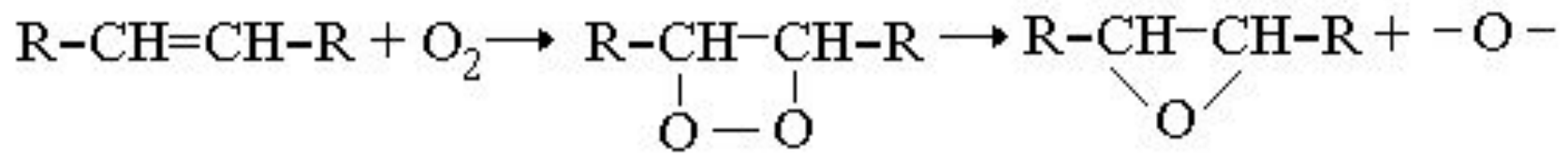
Рослинні і тваринні - суміш гліцеридів.

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.*



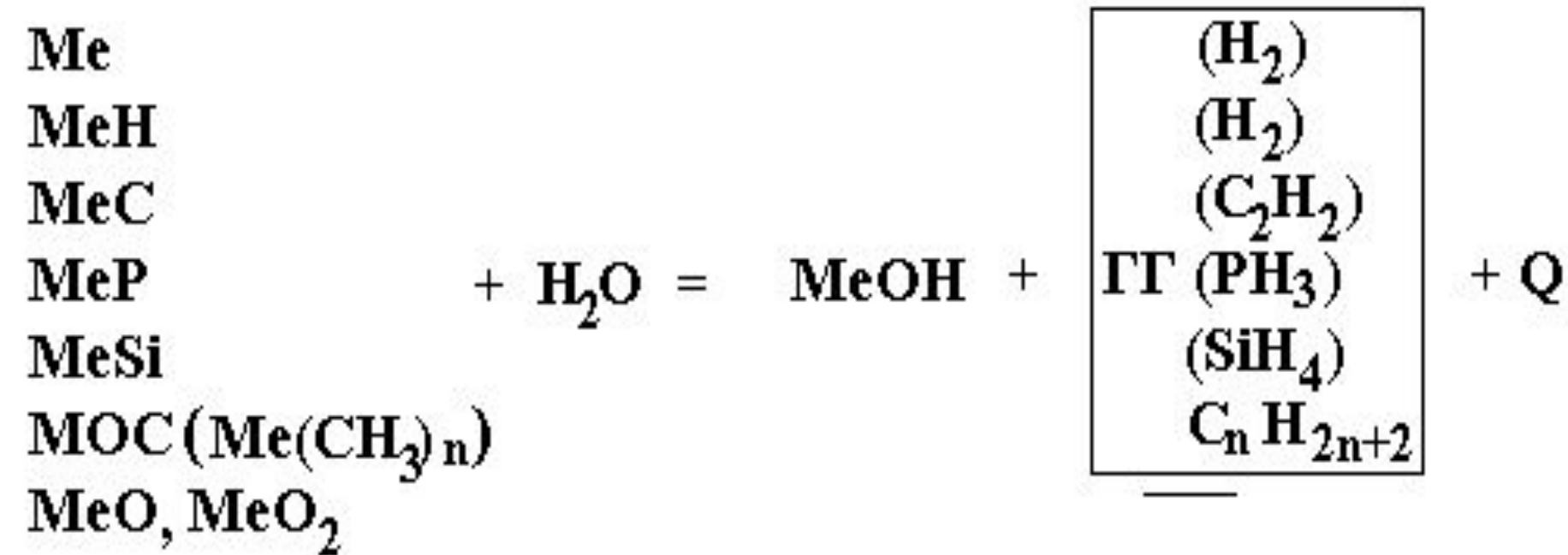
2.2. ХІМІЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ РЕЧОВИН ПРИ КОНТАКТІ З ВОДОЮ

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 (NaN ; KN ; CaH_2);
- оксиди і пероксиди металів (CaO , Na_2O_2),
- карбіди металів (CaC_2 , K_2C_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 контактi 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.+O₂ → виділ.Q → t↑ → W_{хр}↑

ГР → розкладання

горіння

тв.вуглец.залиш.+O₂ → виділ.Q → t↑ → W_{хр}↑

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.

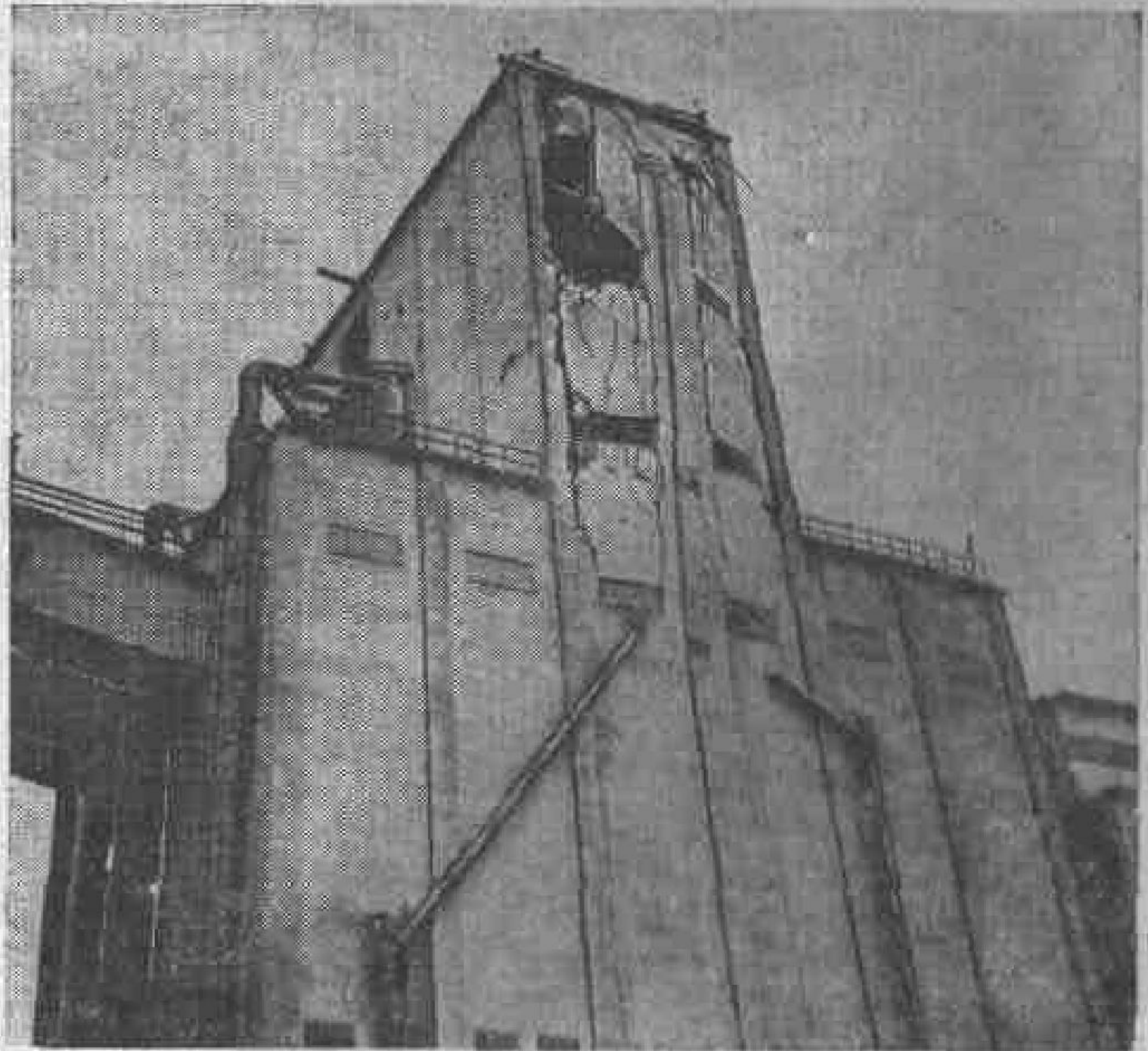
5. МІКРОБІОЛОГІЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ

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 (CO , CH_4 , 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 CН переходить в 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