Розділ ІІ.
ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Тема 5. САМОЗАЙМАННЯ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ

Лекція 8
ОСОБЛИВОСТІ САМОЗАЙМАННЯ. ХІМІЧНЕ САМОЗАЙМАННЯ

План лекції

1. Особливості самозаймання. Класифікація процесів самозаймання.
2. Умови, які необхідні для виникнення самозаймання.
3. Хімічне самозаймання

3.1. Хімічне самозаймання при контакті речовин з киснем повітря.

3.2. Хімічне самозаймання при контакті речовин з водою.

3.3. Самозаймання при взаємодії речовин з хімічними окислювачами.

1. ОСОБЛИВОСТІ САМОЗАЙМАННЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ САМОЗАЙМАННЯ

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

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

Самонагрівання - самовільне підвищення температури системи за рахунок перевищення швидкості тепловиділення внаслідок протікання екзотермічних процесів над швидкістю тепловіддачі в навколишнє середовище.

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 - **акумуляції 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) до **СЗ** схильні речовини, які мають **низьку температуру самонагрівання;**

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

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

Залежно від природи первинного теплового імпульсу самонагрівання розрізнюють **<u>чотири види самозаймання</u>**:

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

2. УМОВИ, ЯКІ НЕОБХІДНІ ДЛЯ ВИНИКНЕННЯ САМОЗАЙМАННЯ

Критична умова виникнення СЗ: $q(+) = q(-)$

$$q(+) = Qk_{ад}\varphi_{O_2} S_{ок} \exp(-\frac{E_{акт}}{RT})dV$$

де $S_{ок}$ – питома поверхня матеріалу, по якій відбувається окислення;

$k_{ад}$ - константа швидкості адсорбції

$$q(-) = q_{нагр\ гр} + q_{нагр\ пов.} + q_{твт} =$$

$$= \rho_{гр} c_{гр}\, dT/d\tau + \rho_{пов} c_{пов} w_{пов} dT/dx + \lambda \nabla^2 T + \alpha S(T-T_0) + Q_{енд}$$

де $dT/d\tau$ - швидкість нагрівання матеріалу;

$w_{пов}$ - швидкість натікання повітряного потоку;

dT/dx - градієнт температури уздовж потоку;

$\nabla^2 T$ - зміна в часі температурного поля;

α - коефіцієнт конвекційної тепловіддачі;

$Q_{енд}$ - тепло, що витрачається на проходження інших ендотермічних процесів (наприклад, випаровування вологи)

Параметрами, що характеризують процес самозаймання, є критична температура – ***температура самонагріванн*** і ***час індукції***.

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

На протікання процесу самонагрівання найбільшим чином впливають *<u>фактори</u>*:

- тепловий ефект екзотермічних процесів **Q**

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

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

$$S_{ок} \uparrow \ \omega_{хр} \uparrow \ q(+) \uparrow \ T_{сн} \downarrow$$

$$\varphi_{O2} \uparrow \omega_{хр} \uparrow \ q(+) \uparrow \ T_{сн} \downarrow$$

- теплофізичні характеристики матеріалу (теплоємність c_p, теплопровідність λ);

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

- щільність скупчення горючого матеріалу;

$$\rho_{гр} \uparrow \quad S_{ок} \downarrow \quad \omega_{хр} \downarrow \quad q(+) \downarrow \quad T_{сн} \uparrow$$

$$\rho_{гр} \uparrow \quad \lambda \uparrow \quad q(-) \uparrow \quad T_{сн} \uparrow$$

- швидкість надходження повітряних потоків;

$$w_{пов} \uparrow \quad \varphi_{O2} \uparrow \quad \omega_{хр} \uparrow \quad q(+) \uparrow \quad T_{сн} \downarrow$$

$$w_{пов} \uparrow\uparrow \quad \alpha \uparrow \quad q(-) \uparrow \quad T_{сн} \uparrow$$

- початкова температура середовища T_0;

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

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

$$S_{пит} = S/V \downarrow \quad q(-) \downarrow \quad T_{сн} \downarrow$$

3. Хімічне самозаймання

Хімічним називається самозаймання, яке виникає внаслідок взаємодії речовин, реагуючих з 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.**

3.1. Хімічне самозаймання при контакті речовин з киснем повітря

Речовини, які самозаймаються при контакті з повітрям і мають $\mathbf{t_{сн}}$<50°С, називають **пірофорними**.

До цієї групи речовин відносять:

1. Лужні метали та порошки деяких металів з $d_ч$ (Fe, Ni, Cu, Zr) = 0,01 - 0,03 мкм

$$\mathbf{2K + 0{,}5O_2 = K_2O + 283{,}8\ кДж}$$

2. Білий фосфор $\mathbf{2P + 2{,}5O_2 = P_2O_5 + 1550\ кДж}$
3. Металоорганічні сполуки - органічні речовини, які містять атоми металів ($\mathbf{C_2H_5ONa}$, $\mathbf{A1(C_2H_5)_3}$).
4. Сірчисте залізо.
5. Жири і олії, матеріали на їх основі (оліфа, лаки

Самозаймання сірчистого заліза FeS, FeS_2, Fe_2S_3

- **В природі:**

сульфід заліза **FeS_2** (сірчаний колчедан або пірит) знаходиться у викопному вугіллі. Первинний тепловий імпульс – реакція окислення:

$$FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2 + 222{,}5\ кДж$$

в присутності вологи:

$$2FeS_2 + 7{,}5O_2 + H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 2777{,}5\ кДж$$

Внаслідок виділення великої кількості тепла самозаймається *горюча речовина (вугілля), 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:

t >**300°C** утворюється **FeS:** $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$

$Fe + S = FeS$

t < **300°C** утворюється **Fe_2S_3**:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 3H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

При контакті таких відкладень з киснем повітря виділяється тепло:

$$FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + Q$$

$$Fe_2S_3 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + Q$$

Тепло, що виділяється, *підпалює пару горючої рідини, яка знаходиться всередині технологічного обладнання*. Виникає вибух.

БОРОТЬБА З САМОЗАЙМАННЯМ СУЛЬФІДІВ ЗАЛІЗА

1) очищення від сірководню H_2S продукту, що зберігається;

2) обробка антикорозійним покриттям внутрішньої поверхні апаратури;

3) продувка апаратури парою або продуктами горіння (видалення горючої суміші з обладнання);

4) заповненням апаратури водою і повільне її спускання.

САМОЗАЙМАННЯ ЖИРІВ І ОЛІЙ

За походженням жири і масла поділяють:

мінеральні, рослинні, тваринні.

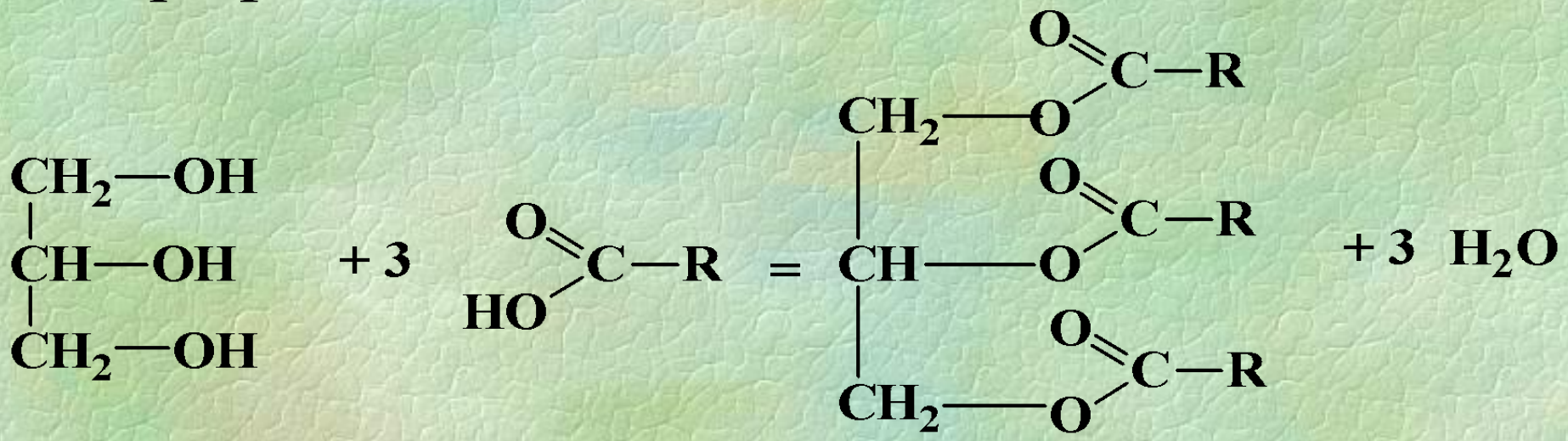
Мінеральні - суміш насичених вуглеводнів (продукт переробки нафти).

До самозаймання не схильні.

Рослинні і тваринні - суміш гліцеридів високомолекулярних органічних кислот.

Загальна формула гліцериду – $\mathbf{C_3H_5(COOR)_3}$, де **R** – радикал карбонової кислоти.

Гліцериди – це складні ефіри гліцерину і карбонових кислот, які утворюються за реакцією етерифікації.

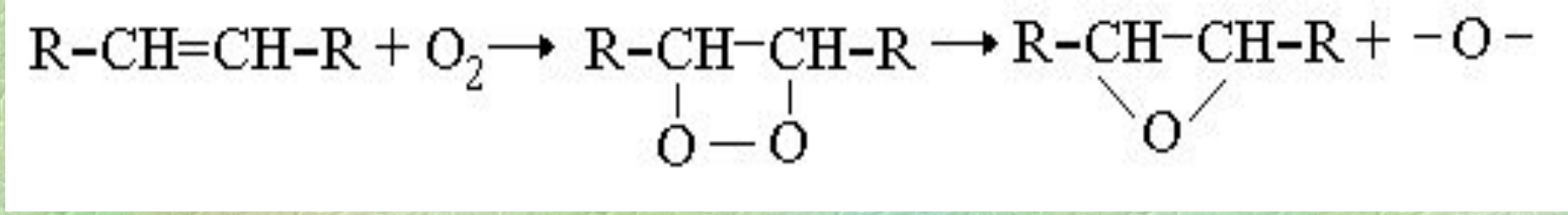


Гліцериди **насичених** кислот (**R=C$_n$H$_{2n+1}$**) - тверді речовини, головна складова частина тваринних жирів.

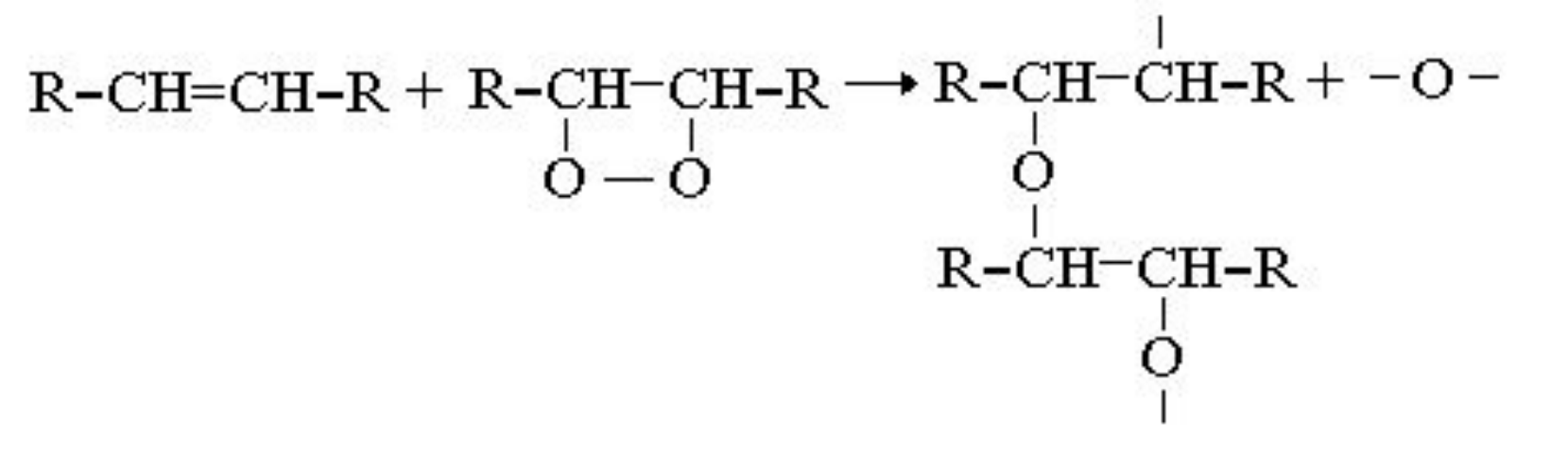
Гліцериди **ненасичених** кислот (**R=C$_n$H$_{2n+1-x}$**) - рідкі речовини, входять до складу рослинних масел.

Самозаймання відбувається за рахунок тепловиділення при протіканні реакцій окислення і полімеризації, що відбуваються по місцю ненасичених зв'язків олії.

Реакція окислення:



Реакція полімеризації:



Схильність олії до самозаймання обумовлена наявністю достатньої кількості ненасичених зв'язків.

Схильність олії до самозаймання можна визначити за допомогою йодометричного методу, який заснований на здатності галогенів (йоду) приєднуватися до речовин по місцю ненасичених (подвійних) зв'язків.

Йодне число ($J_ч$) показує кількість грамів йоду, що приєднується до 100 грамів олії.

$J_ч$< 50 - масло не схильно до самозаймання,

$J_ч$ >50 - масло схильне до самозаймання.

Умови самозаймання жирів:

1) вміст значної кількості гліцеридів ненасичених кислот;
2) наявність великої поверхні окислення і малої поверхні тепловіддачі (СЗ рослинних олій, нанесених на скляну вату, можливе при співвідношенні $S_{ок}/F_{тв} > 90$, для вати із бавовни - $S_{ок}/F_{тв} > 50$);
3) доступ повітря до поверхні окиснення, а отже певна щільність укладання промасленого матеріалу;
4) температура навколишнього середовища не менше за 10°С.

3.2. 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 (NaH, KH, CaH_2);**
- **оксиди і пероксиди металів (CaO, Na_2O_2),**
- **карбіди металів (CaC_2, K_2C_2),**
- **фосфіди та силіциди різних металів,**
- **металоорганічні сполуки**.

- **лужні метали:**

$$Me + H_2O = MeOH + H_2 + Q$$

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + 366$ кДж

$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

$Na + O_2 \rightarrow Na_2O$

- **гідриди лужних і лужноземельних металів.**

$$MeH + H_2O = MeOH + H_2 + Q$$

$KH + H_2O = KOH + H_2 + 82{,}8$ кДж

$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

$KH + O_2 \rightarrow K_2O + H_2O$

- **карбіди металів**

$$MeC_2 + H_2O = MeOH + C_2H_2 + Q$$

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 + 1177{,}9$ кДж

$C_2H_2 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + 1301$ кДж

$2Na_2C_2 + 2H_2O + O_2 = 4NaOH + 4C + 1169{,}3$ кДж

- **оксиди і пероксиди металів**

$$MeO + H_2O = MeOH + Q$$

$$MeO_2 + H_2O = MeOH + H_2O_2 + Q$$

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 65{,}3$ кДж

$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2 + 490{,}7$ кДж,

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0{,}5O_2 + 98{,}1$ кДж,

Виникає горіння **<u>інших горючих речовин</u>**, які находяться в контакті з оксидами і пероксидами металів.

- **фосфиди і силіциди металів**.

$$MeP + H_2O = MeOH + PH_3 + Q$$

$$MeSi + H_2O = MeOH + SiH_4 + Q$$

$Ca_3P_2 + 6\,H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3 + 771$ кДж

$2PH_3 + 2O_2 = P_2O_5 + H_2O + 425$ кДж

$Mg_2Si + 4\,H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4 + 646{,}5$ кДж

$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + H_2O + 1517$ кДж

- **металоорганічні сполуки** реагують з водою, утворюючи горючі гази і велику кількість тепла:

$$Be(CH_3)_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2CH_4 + Q$$

$$Mg(C_2H_5)_2 + H_2O = MgO + 2C_2H_6 + Q$$

Me					(H_2)	
MeH					(H_2)	
MeC					(C_2H_2)	
MeP	$+ H_2O$	$=$	MeOH	$+$	ГГ (PH_3)	$+ Q$
MeSi					(SiH_4)	
MOC $(Me(CH_3)_n)$					C_nH_{2n+2}	
MeO, MeO_2						

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

3.3. САМОЗАЙМАННЯ РЕЧОВИН ПРИ КОНТАКТІ З ХІМІЧНИМИ ОКИСНИКАМИ

Розрізняють три підкласи самозаймання речовин при контакті з хімічними окисниками залежно від агрегатного стану окисника.

- ***<u>Газоподібні окисники</u>*** **(F_2, Cl_2, O_2, O_3).**

$$C_2H_5OC_2H_5 + 4C\ell_2 = H_2O + 8HC\ell + 4C + 750\ кДж$$

$$Na + 0{,}5\ C\ell_2 = NaC\ell + 412\ кДж$$

$$2P + 3C\ell_2 = 2PC\ell_3 + 713\ кДж$$

Горючі гази в суміші з хлором самозаймаються навіть на денному світлу. Якщо ці гази присутні в момент виділення хлору, самозаймання їх відбувається навіть у темряві.

Стиснутий кисень - енергійний окисник, який викликає СЗ речовин, які не самозайма-ються в кисні за нормальних умов. Так трихлор-метан чи трихлоретилфосфат в повітрі не горять, а в атмосфері кисню стають горючими.

Дисперсні горючі речовини (сажа, борошно) з ***рідким киснем*** утворюють вибухову речовину – оксиліквіт.

- ***<u>Рідкі окисники</u>*** **(H_2O_2, HNO_3, $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$)**

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

$$H_2S + 2HNO_3 = 2H_2O + 2NO_2 + S + 139 \text{ кДж}$$

- ***<u>Тверді окисники</u>*** **(CrO_3; Mn_2O_7; PbO_2; K_2CrO_4; $K_2Cr_2O_7$; $KMnO_4$; $(NH_4)_2S_2O_8$; $K_2S_2O_8$; NH_4NO_3)**

$$5C_3H_5(OH)_3 + 14KMnO_4 = 14MnO + 14KOH + 15CO_2 + 13H_2O + Q$$

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 знаходяться в контакті, є виділення кисню під час розкладання хлоратної кислоти, яка у вільному стані є нестійкою речовиною і при утворенні вмить розпадається:

$$2KC\ell O_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HC\ell O_3;$$

$$2HC\ell O_3 = H_2O + 2C\ell O_2 + 0{,}5O_2;$$

$$2C\ell O_2 + H_2O = 2HC\ell + 2{,}5O_2.$$

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