

Розділ II. ВИНИКНЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Тема 3. ГОРЮЧІ СИСТЕМИ.

Лекція 4

**Пожежовибухонебезпечні горючі суміші.
Концентраційні межі поширення полум'я**

План лекції

1. Умови виникнення горіння
2. Умови утворення горючого середовища.
3. Чинники, що впливають на КМПП
4. Практичне значення КМПП

1. Умови виникнення горіння

Виникнення горіння - це швидкий перехід від повільної реакції до миттєвого перетворення, що є підсумком самоприскорення реакції і супроводжується несподіваним перетворенням в системі: спалахом або звуковим ефектом.

Виникнення горіння пов'язано з утворенням *горючої системи*, яка складається з горючої речовини та окисника у певному співвідношенні, та накопиченням в такій системі *тепла* або *каталізуючих активних продуктів реакції (активних центрів)*.

У першому випадку кажуть про тепловий механізм виникнення горіння, а у другому – про ланцюговий.

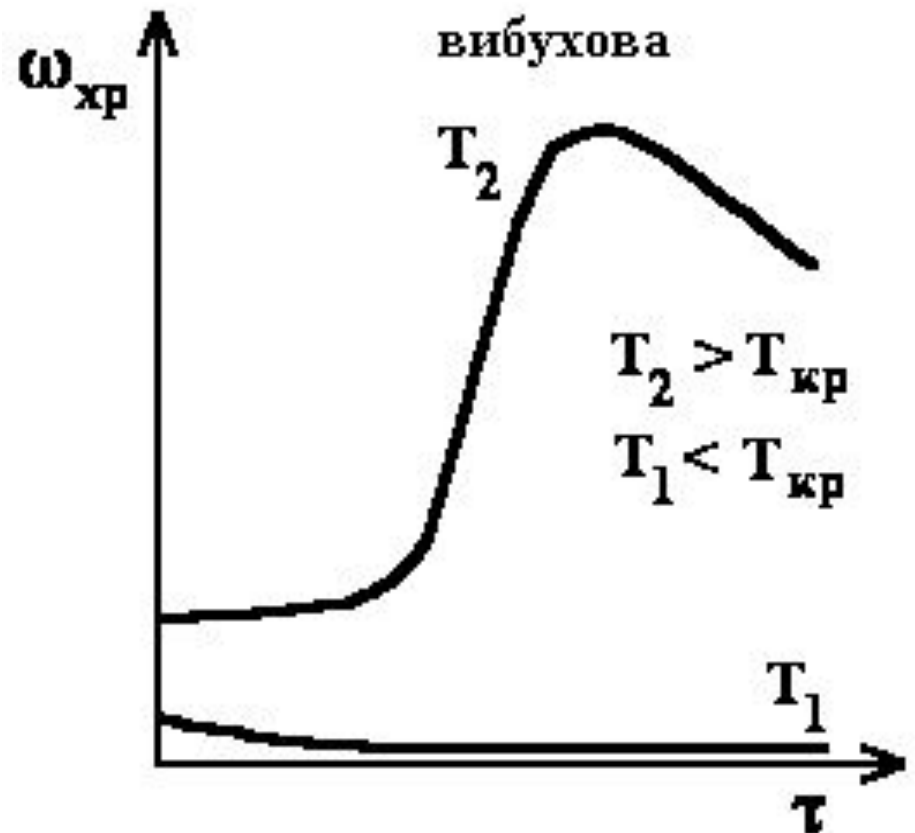
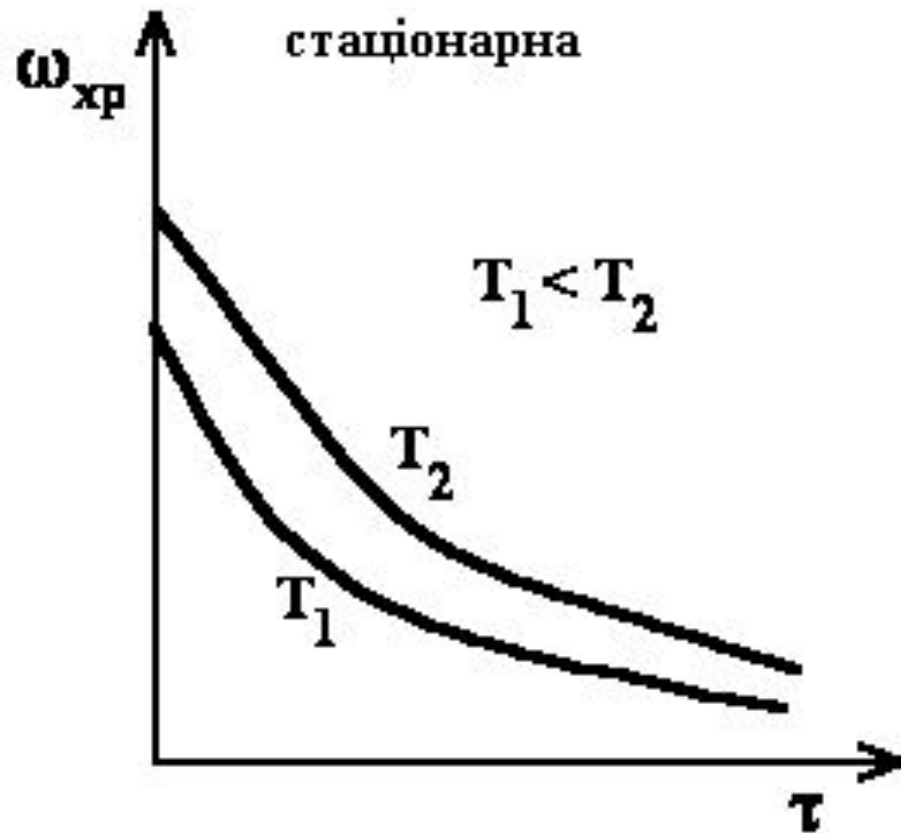
Реакції горіння відносяться до *автокаталітичних*, особливістю яких є те, що швидкість перетворення збільшується за умови зменшення концентрації реагуючих речовин. Саморозгін реакції відбувається внаслідок зміни інших параметрів системи лише при досягненні критичного стану в системі.

$$\omega_{\text{хр}} = \varphi_{\text{гр}} \varphi_{\text{ок}} \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right)$$

За тепловим механізмом вплив теплового імпульсу призводить до *підвищення температури* в горючій системі, внаслідок чого відбувається збільшення швидкості реакції окислення за законом Арреніуса.

За ланцюговим механізмом швидкість реакції окислення збільшується з часом за рахунок *накопичення каталізуючих продуктів реакції* - активних центрів.

Відмінність вибухової реакції від стаціонарної



Після перевищення температури над критичним значенням система реагує дуже швидко, швидкість вибухової реакції змінюється стрибкоподібно.

Реакції окислення ідуть з виділенням тепла, отже, в системі відбудеться додатковий розігрів і зростання температури.

Інтенсивність тепловиділення: $q(+) = Q_{\text{г}} V_{\text{гс}} \omega_{\text{хр}}$

Поява різниці температур викликає віддачу тепла від системи в середовище за рахунок конвекції.

Інтенсивність тепловіддачі: $q(-) = \alpha S (T - T_0)$.

Якщо $q(-) > q(+)$ - зона реакції охолоджується, реакція окислення гальмується;

$q(-) < q(+)$ - зона реакції нагрівається, реакція окислення прискорюється.

Період часу з початку перевищення температури горючої системи над температурою навколишнього середовища до моменту виникнення горіння називається *періодом індукції* або *часом індукції*.

Загальні ознаки процесу виникнення горіння:

- утворення горючої системи, яка складається з горючої речовини та окисника у певному співвідношенні,
- температура системи досягає критичного значення;
- тепловиділення в горючій системі за рахунок хімічної реакції окислення $q(+)$ перевищує тепловіддачу $q(-)$ від системи в навколишній простір;
- перехід від повільної реакції окислення до горіння відбувається за певний час - період індукції.

Залежно від природи теплового імпульсу розрізняють три види виникнення горіння:

- *самоспалахування,*
- *самозаймання,*
- *вимушене запалювання.*

Самоспалахування — виникнення горіння під впливом зовнішнього нагріву всієї горючої системи до критичної температури.

Самозаймання — виникнення горіння внаслідок накопичення тепла в горючій системі за рахунок протікання внутрішніх екзотермічних процесів.

Вимушене запалювання — виникнення горіння внаслідок дії високотемпературного джерела запалювання на невелику частку холодної горючої системи.

2. Умови утворення горючого середовища
Горючим є середовище, яке здатне самотійно горіти після усунення джерела запалювання.

2.1. Поняття концентраційних меж поширення полум'я (КМПП)

Швидкість хімічної реакції залежить від концентрації компонентів та температури системи:

$$\omega_{\text{хр}} = \phi_{\text{гр}}^n \phi_{\text{ок}}^m k_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT).$$

Якщо концентрація одного з компонентів горючої суміші ($\phi_{\text{гр}}$ або $\phi_{\text{ок}}$) стане менше ніж критичне значення, швидкість реакції зменшується на стільки, що інтенсивність тепловиділення $q(+)$ стає меншою, ніж інтенсивність тепловтрат $q(-)$, зона реакції охолоджується, система переходить у стан повільної реакції окислення, горіння не виникає або припиняється.

ГР + ОК



НКМПП (Φ_H) - найменша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, при якій *вже* можливе виникнення та поширення горіння.

ВКМПП (Φ_B) - найбільша концентрація горючої речовини в суміші з повітрям, при якій *ще* можливе виникнення та поширення горіння.

2.2. Методи визначення КМПП

1. НКМПП розраховують, виходячи з нижчої теплоти згоряння ГР:

$$\begin{aligned} Q_{\text{н}} &- 100\% \\ Q_{\text{кр}} &- \varphi_{\text{н}} \% \end{aligned} \quad \varphi_{\text{н}}^{\circ} = 100 \frac{Q_{\text{кр}}^{\prime\prime}}{Q_{\text{н}}^{\prime\prime}} = \frac{183000}{Q_{\text{н}}^{\prime\prime}}, \%$$

2. НКМПП розраховують, виходячи зі складу ГР:

$$\varphi_{\text{н}}^{\circ} = \frac{100}{1 + h_{\text{f}} \Delta H_{\text{f}}^{\circ} + \sum_j h_j m_j}, \%$$

де $h_{\text{f}} = 0,0246$ - параметр теплоти утворення ГР;

$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ - стандартна теплота утворення ГР;

h_j - параметр j -го елемента в молекулі ГР;

m_j - число атомів j -го елемента в молекулі ГР.

3. За емпіричною формулою

$$\Phi_{H(V)}^o = \frac{100}{a\beta + b}, \%$$

		a	b
НКМПП		8,684	4,679
ВКМПП	$\beta < 7,5$	1,550	0,560
	$\beta > 7,5$	0,768	6,554

4. За структурною будовою горючої речовини

$$\Phi_{H(V)}^o = \frac{100}{\sum h_s I_s}, \%$$

Вид групи	h_s	
	НКМПП	ВКМПП
C-C	3,75	-0,84
C-H	4,47	1,39
C-O	0,90	-1,40
C=O	3,12	1,31

де h_s - вклад s-ої структурної групи,
 I_s - число s-их структурних груп у будові ГР.

5. КМПП суміші горючих газів

Правило Ле-Шательє: багатокomпонентна система, яка складається із декількох бінарних сумішей граничного складу, взятих у довільному співвідношенні, також є граничною.

$$\varphi_{\text{H(В)}_{\text{сум}}}^0 = \frac{\sum \varphi_i^0}{\sum \frac{\varphi_i^0}{\varphi_{\text{H(В)}_i}^0}}, \%$$

де $\varphi_{\text{H(В)}_i}^0$ - нижня або верхня КМПП і-го горючого компонента,

φ_i^0 - процентний вміст і-го компонента в суміші.

Склад суміші: $\text{CH}_4 - 30\%$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 70\%$.

$$\phi_{\text{H}}^{\circ} \text{CH}_4 = 5,3\%; \quad \phi_{\text{H}}^{\circ} \text{C}_2\text{H}_4 = 2,7\%$$

$$\phi_{\text{H}_{\text{сум}}}^{\circ} = \frac{30 + 70}{\frac{30}{5,3} + \frac{70}{2,7}} = 3,16\%$$

Для перерахунку об'ємної концентрації ϕ° у масову ϕ' та назад можна користуватися формулою:

$$\phi' = 10\phi^{\circ} \frac{\mu}{V_{\mu}}, \quad \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$$

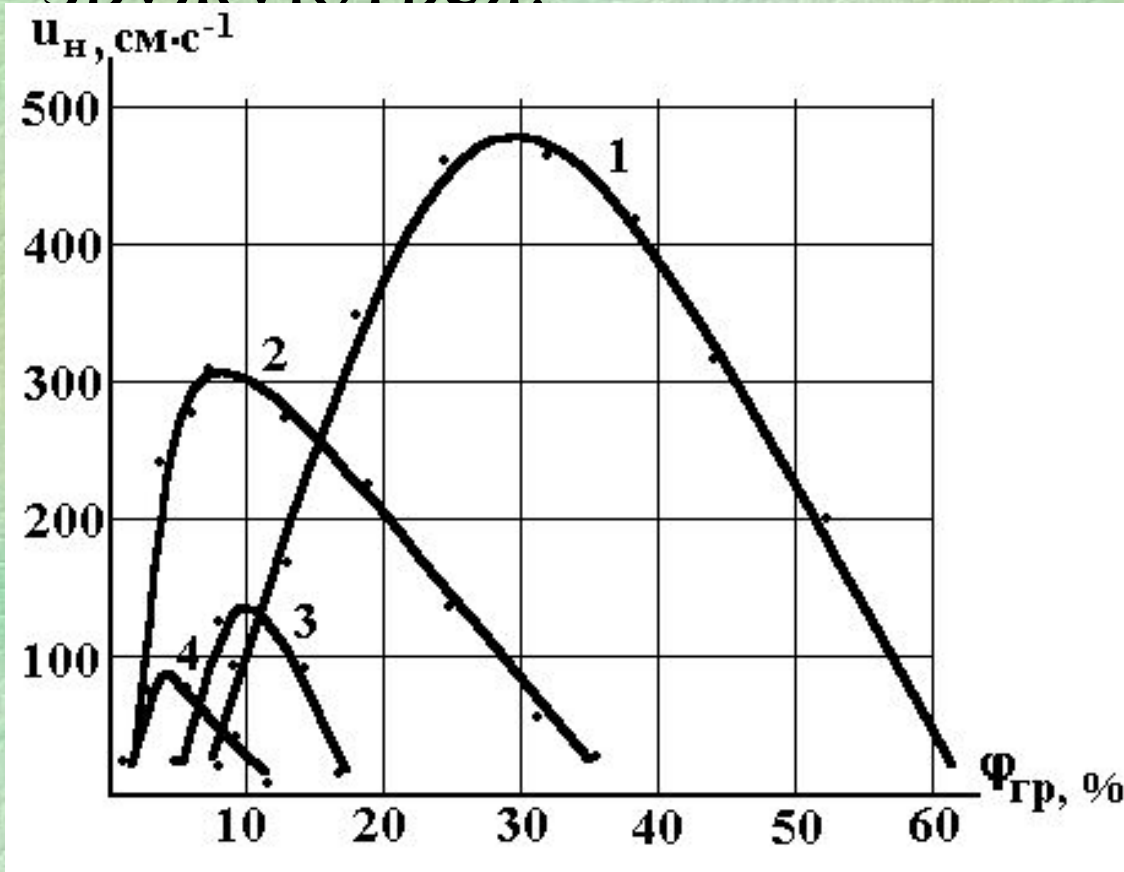
3. Чинники, що впливають на КМПП

Чинники, які збільшують тепловиділення в системі $q(+)\uparrow$, розширюють КМПП ($\phi_n\downarrow, \phi_v\uparrow$), а чинники, які збільшують тепловтрати від системи в навколишнє середовище $q(-)\uparrow$, звужують область запалення ($\phi_n\uparrow, \phi_v\downarrow$).

Найбільший вплив на зміну КМПП мають:

- 1) вид горючої речовини;
- 2) склад горючої суміші:
 - ✓ концентрації кисню в окислювальному середовищі;
 - ✓ домішки негорючих газів;
 - ✓ добавки каталізаторів або інгібіторів.
- 3) умови, в яких знаходиться суміш:
 - ✓ температура і тиск системи;
 - ✓ міра турбулізації газового потоку;
 - ✓ потужність впливу ДЗ.

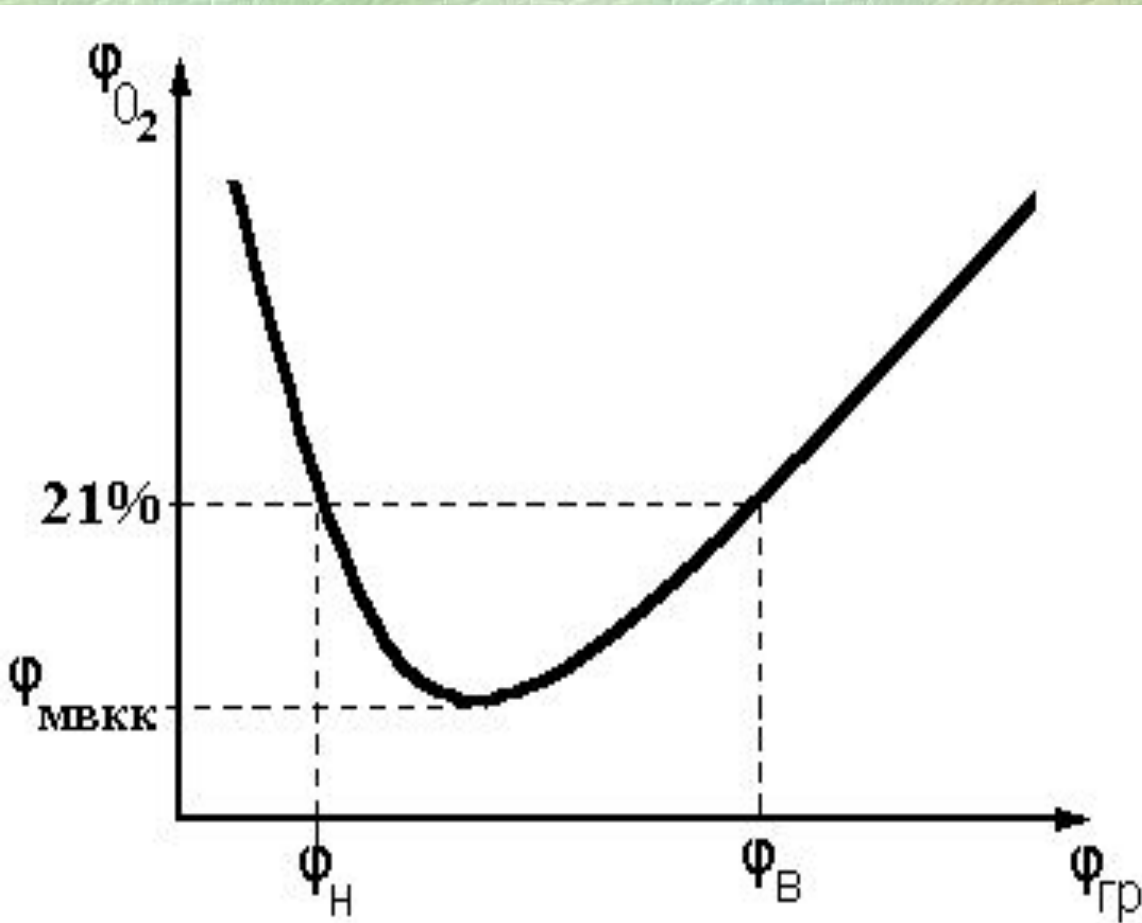
При збільшенні молекулярної маси вуглеводнів концентраційні межі звужуються.



1 – водень, 2 – ацетилен, 3 – етилен, 4 – пентан

Концентрація кисню в окислювальному середовищі

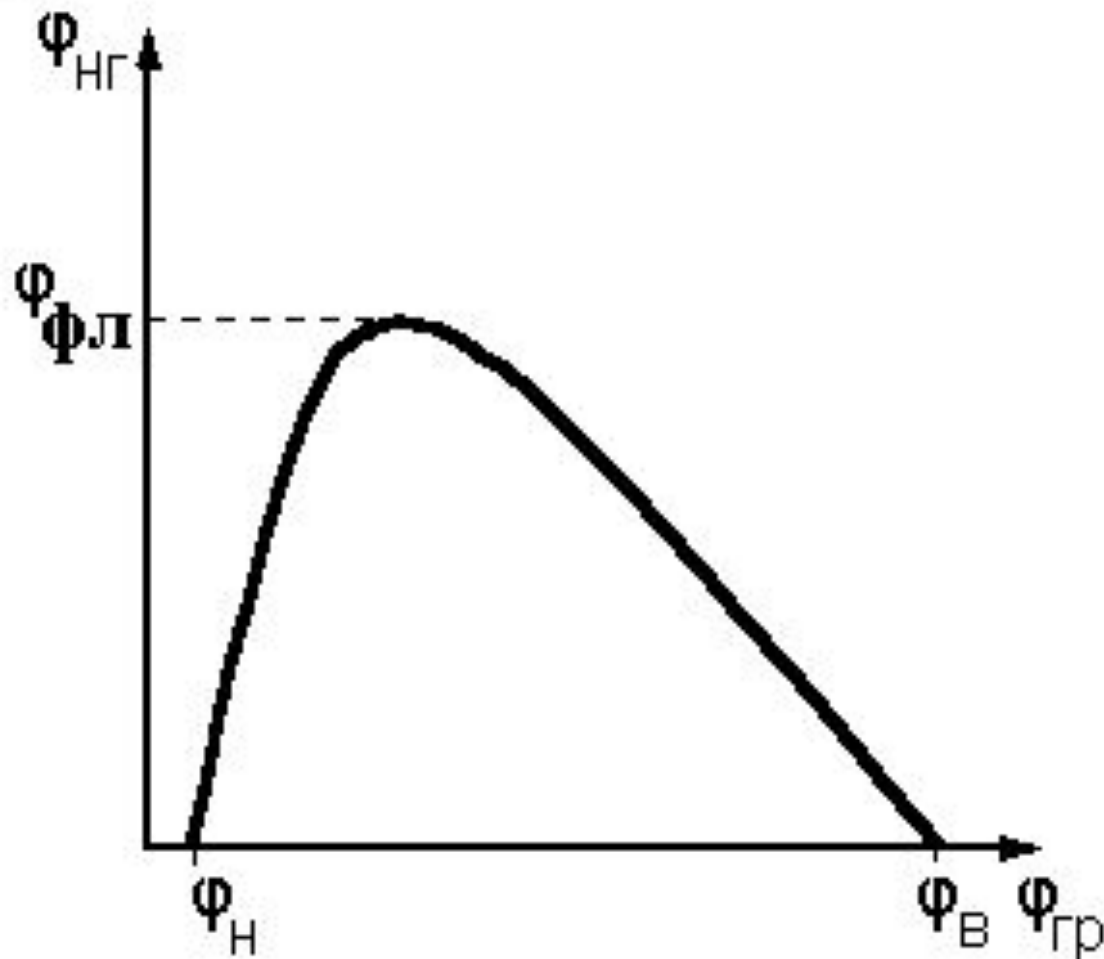
$$\varphi_{\text{O}_2} \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad \varphi_{\text{H}} \downarrow \quad \varphi_{\text{В}} \uparrow$$



критичне значення
- мінімальна
вибухонебезпечна
концентрація
кисню $\varphi_{\text{МВКК}}$

Концентрація негорючих домішок в газовій суміші

$$\varphi_{\text{нг}} \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \downarrow \quad q(+)\downarrow \quad q(-)\uparrow \quad \varphi_{\text{н}} \uparrow \quad \varphi_{\text{в}} \downarrow$$

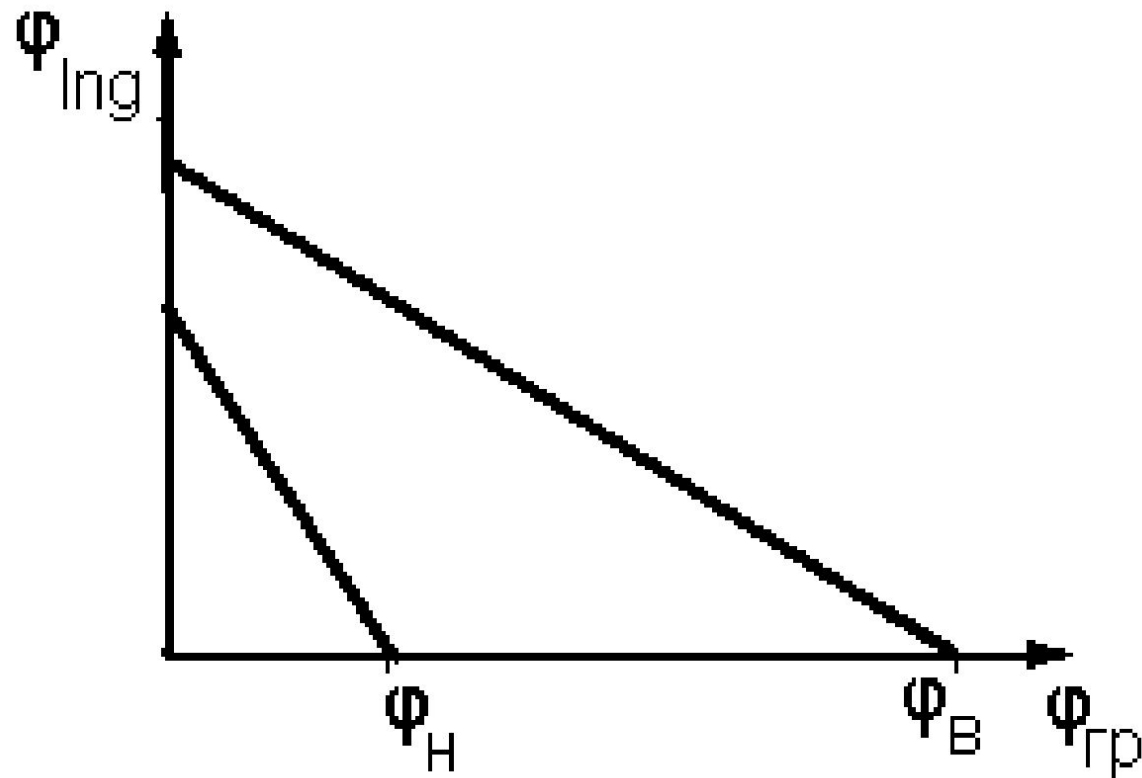


Вплив хімічно-активних домішок

$\varphi_{\text{кат}} \uparrow$ $\omega_{\text{хр}} \uparrow$ $q(+)\uparrow$ $\varphi_{\text{H}} \downarrow$ $\varphi_{\text{В}} \uparrow$

$\varphi_{\text{инг}} \uparrow$ $\omega_{\text{хр}} \downarrow$ $q(+)\downarrow$ $\varphi_{\text{H}} \uparrow$ $\varphi_{\text{В}} \downarrow$

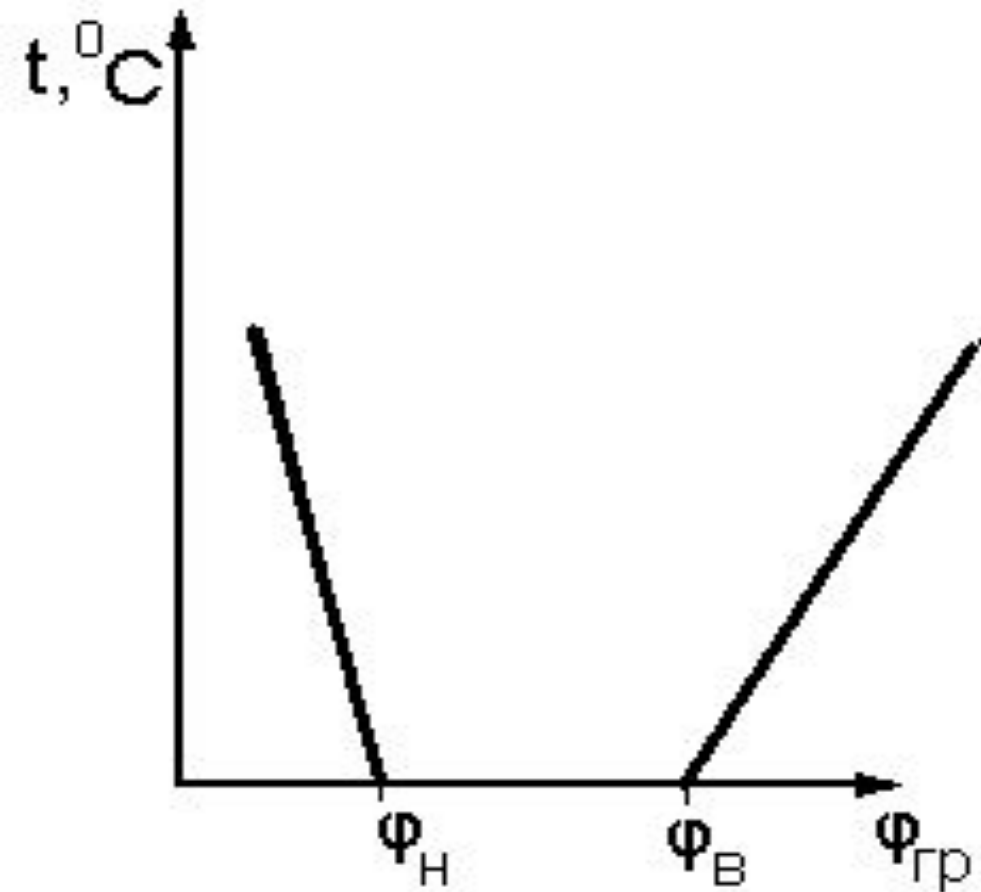
Якщо інгібітор є горючою речовиною:



Вплив початкової температури

$$T \uparrow \quad \omega_{xp} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad q(-)\uparrow \quad \varphi_H \downarrow \quad \varphi_B \uparrow$$

$$\varphi_{H(B)}^t = \varphi_{H(B)}^0 \left(1 - \frac{t - 25}{z} \right)$$



турний

= 1250,

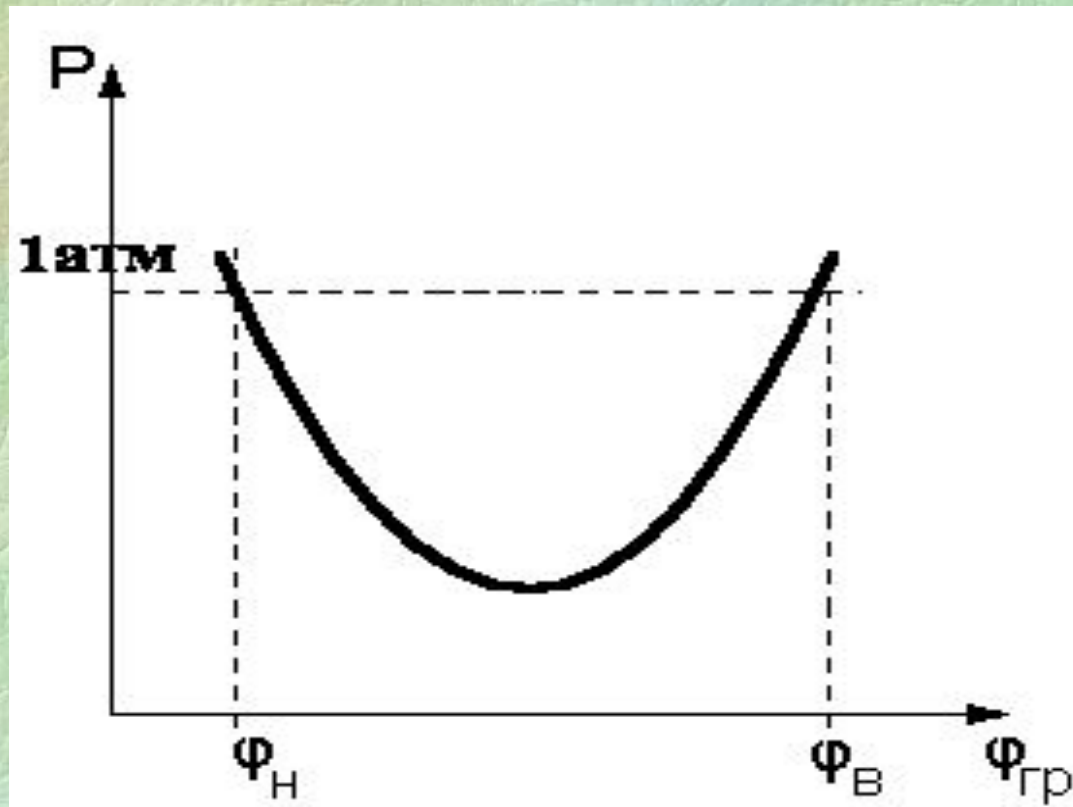
= - 800.

Вплив тиску

$$\omega_{\text{хр}} \sim [k_{\text{гр}}]^n [k_{\text{ок}}]^m,$$

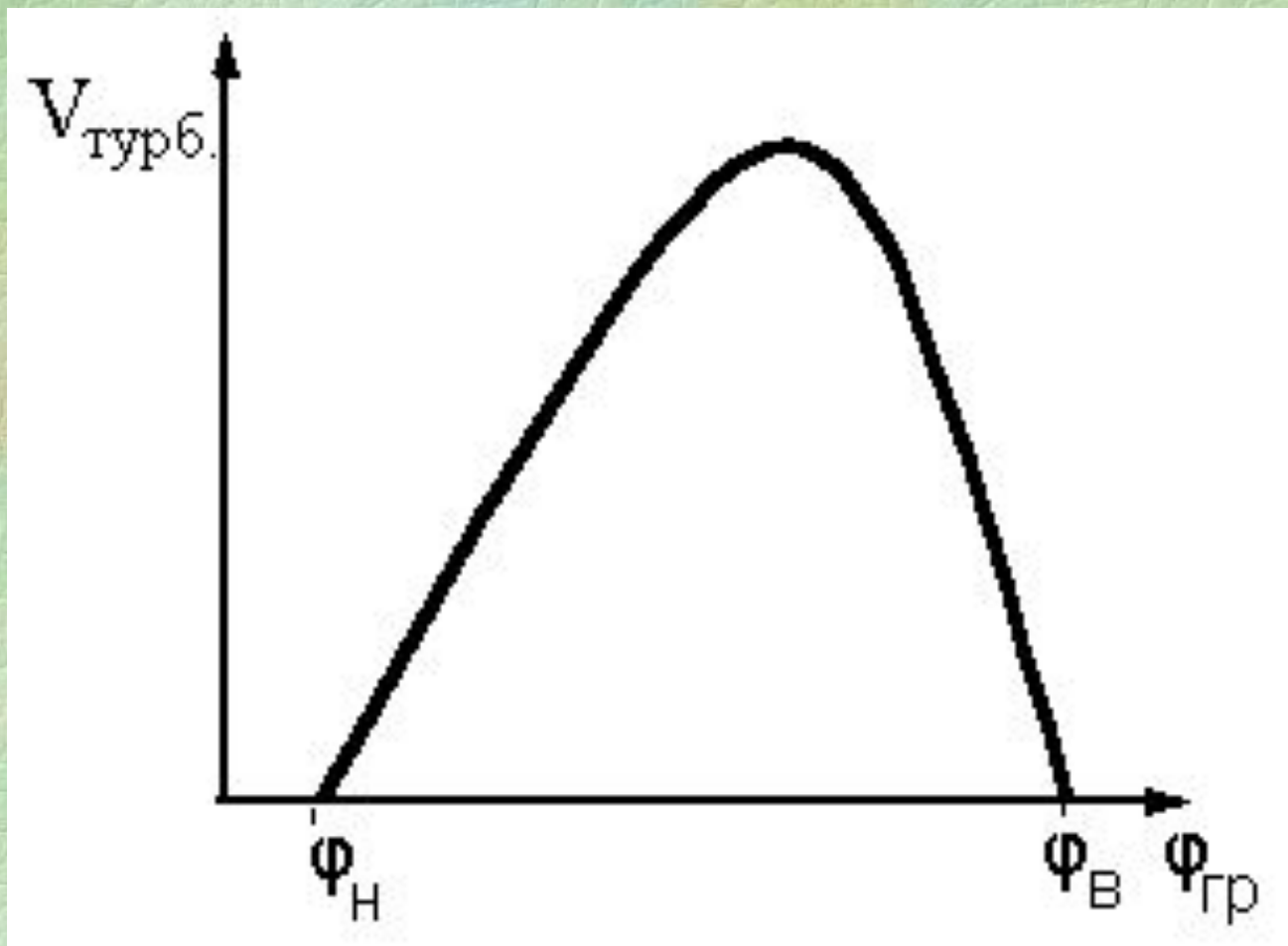
де $k = p_2/p_1$

$$P \uparrow \omega_{\text{хр}} \uparrow q(+) \uparrow \varphi_{\text{н}} \downarrow \varphi_{\text{в}} \uparrow$$



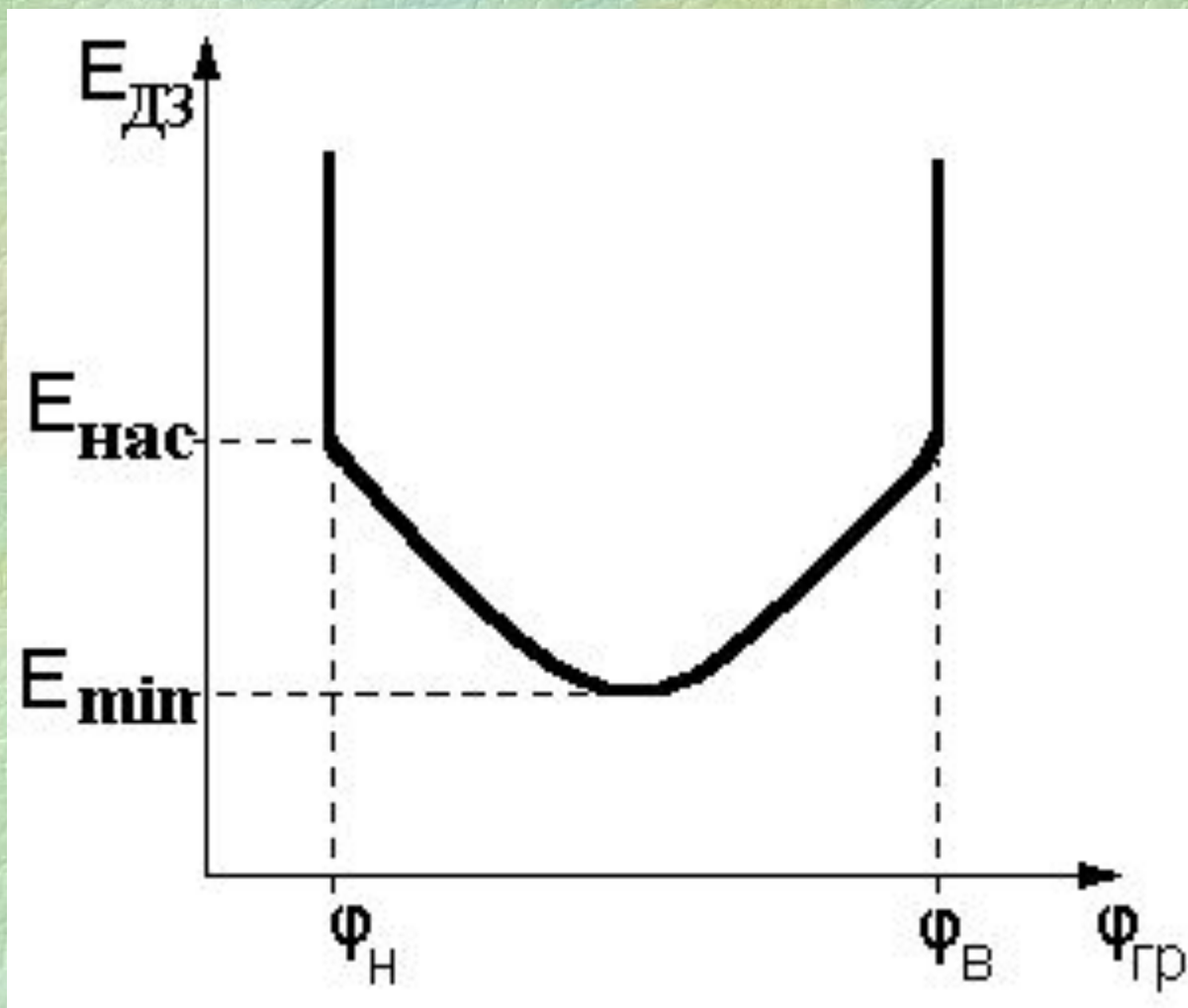
Вплив швидкості руху газової суміші

$$V_{\text{гс}} \uparrow \quad q(-) \uparrow \quad \varphi_{\text{H}} \uparrow \quad \varphi_{\text{В}} \downarrow$$



Вплив потужності джерела запалення

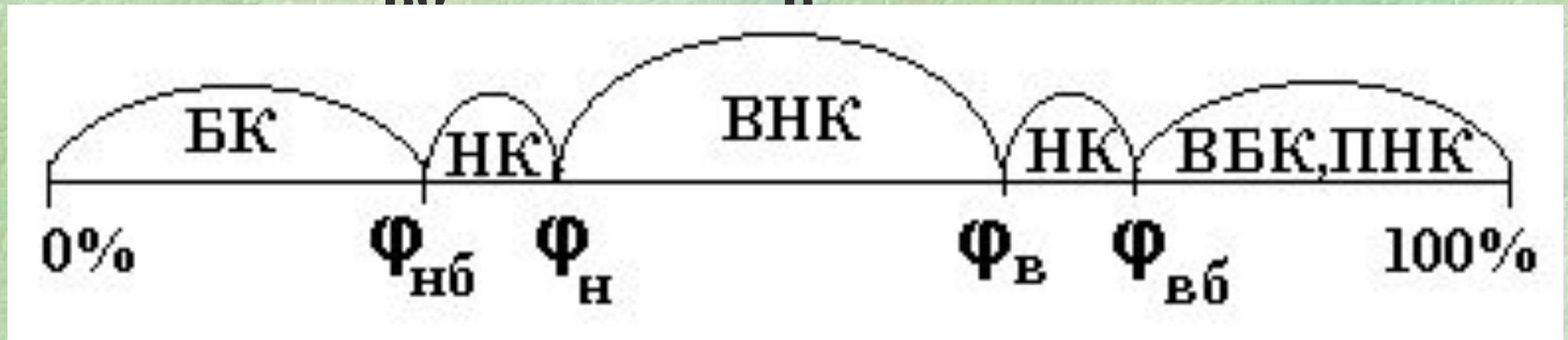
$$E_{\text{дз}} \uparrow \quad T \uparrow \quad \omega_{\text{хр}} \uparrow \quad q(+)\uparrow \quad \varphi_{\text{н}} \downarrow \quad \varphi_{\text{в}} \uparrow$$



Безпечні концентраційні межі поширення полум'я:

$$\varphi_{\text{Нб}}^0 < 0,9(\varphi_{\text{Н}}^0 - 0,21), \quad \%$$

$$\varphi_{\text{Вб}}^0 > 1,1(\varphi_{\text{В}}^0 + 0,42), \quad \%$$



БК - область **безпечних** концентрацій

НК - область **небезпечних** концентрацій

ВНК - область **вибухонебезпечних** концентрацій

ВБК, ПНК - область **вибухобезпечних, але
пожежонебезпечних** концентрацій

4. Практичне значення КМПП

1. Для порівняльної оцінки пожежної небезпеки декількох речовин.

Найбільш пожежо- та вибухонебезпечними є речовини, які мають більш широкий діапазон вибухонебезпечних концентрацій.

2. Для оцінки пожежної небезпеки фактичної концентрації горючої речовини.

- $\varphi_{\text{факт}} < \varphi_{\text{нб}}$ - безпечна концентрація
- $\varphi_{\text{нб}} < \varphi_{\text{факт}} < \varphi_{\text{н}}$ - небезпечна концентрація
- $\varphi_{\text{н}} < \varphi_{\text{факт}} < \varphi_{\text{в}}$ - вибухонебезпечна конц-ція
- $\varphi_{\text{в}} < \varphi_{\text{факт}} < \varphi_{\text{вб}}$ - небезпечна концентрація
- $\varphi_{\text{факт}} > \varphi_{\text{в}}$ - вибухобезпечна, але пожежонебезпечна концентрація

3. Для визначення вибухобезпечних робочих концентрацій горючої речовини всередині технологічного обладнання:

$$\varphi_{\text{роб}} < \varphi_{\text{нб}},$$

$$\varphi_{\text{роб}} > \varphi_{\text{вб}}.$$

4. При розробці заходів щодо забезпечення пожежної небезпеки вентиляційних систем, для розрахунку гранично допустимих безпечних концентрацій газів:

$$\varphi_{\text{без}} < \varphi_{\text{нб}}.$$

Завдання на самопідготовку:

Вивчити матеріал

1. Демидов, Шандыба, Щеглов. - Горение и свойства горючих веществ, стор. 85-104.
2. Демидов, Саушев. - Горение и свойства горючих веществ, стор. 152-181.