

Теория горения горючих дисперсных материалов

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...205оС, 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.

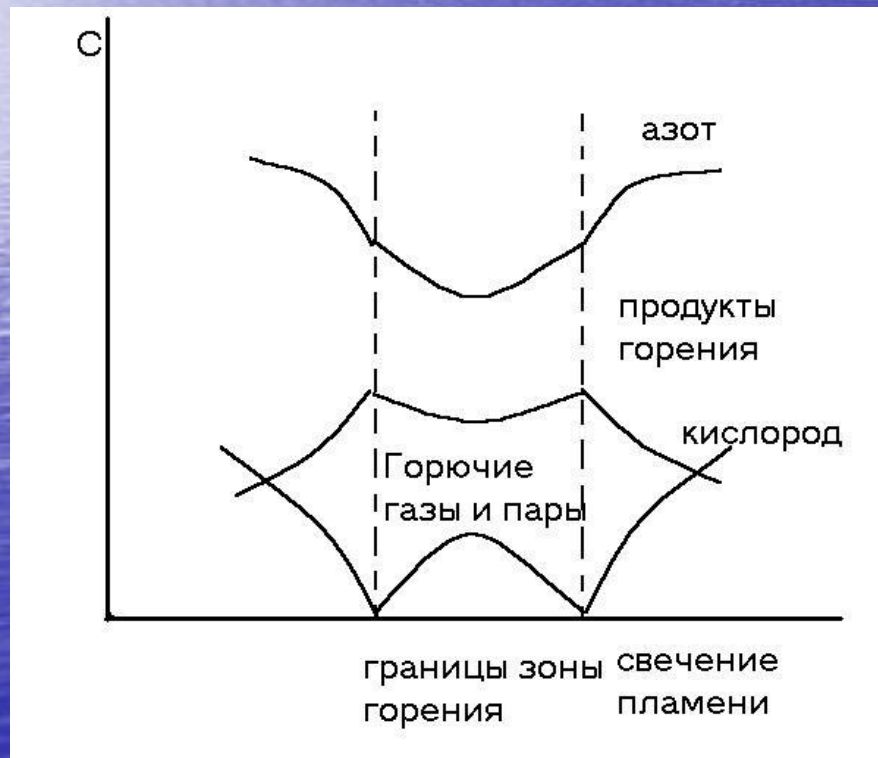


Рис. Распределение концентраций газов и паров в ламинарном и диффузионном пламени.

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, °C					
	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, °C			Принимаемая скорость выгорания, кг/(см ² ·мин)
	500	700	900	
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 аэрозолем (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 аэрозвесах 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:

$$U_f = \frac{\frac{\chi_{\varepsilon} \cdot c_{\varepsilon} \cdot (T_2 - T_{\varepsilon})}{L \cdot f} + K_B \cdot (T_2' - T_{\varepsilon}')}{C_n \cdot (T_{\varepsilon} - T_0)}$$

где $\frac{\chi_{\varepsilon} \cdot c_{\varepsilon} \cdot (T_2 - T_{\varepsilon})}{L \cdot f}$ – выражение, характеризующее передачу тепла кондукцией; $K_B \cdot (T_2' - T_{\varepsilon}')$ –

выражение, характеризующее передачу тепла излучением; χ_{ε} – температуропроводность воздуха; c_{ε} – теплоемкость воздуха при постоянном объеме; T_2 и T_{ε} – 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:

$$НКПР = \frac{(T_{св} - T_0) \cdot \rho_{г} \cdot c_{г}}{\Delta H_{г} - (T_{св} - T_0) \cdot C_n}$$

где $(T_{св} - T_0) \cdot C_n$ – это тепло необходимое, чтобы нагреть 1 г массы пыли до температуры самовоспламенения; $T_{св}$ – температура самовоспламенения; T_0 – начальная температура смеси; $\rho_{г}$, $c_{г}$ – плотность и теплоемкость воздуха; $\Delta H_{г}$ – 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):

$$НКПР = \frac{100 \cdot M}{a_1 \cdot \beta \cdot v_1 \cdot (\Delta H_z - \sum V_i \cdot \Delta H_{i1000})}$$

M – молекулярная масса пыли; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакциях горения; ΔH_z – теплота сгорания; V_i – стехиометрический коэффициент продуктов сгорания; ΔH_{i1000} – теплосодержание продуктов сгорания (энтальпия) при нагревании их от 298 до 1000 К; a_1 и v_1 – эмпирические коэффициенты для данного класса горючих материалов.

Формула для расчета нижнего концентрационного предела для органических соединений:

$$НКПР = a - \frac{v}{\Delta H_z}$$

где a и v эмпирические коэффициенты.