



МЧС РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский институт государственной противопожарной службы Министер-
ства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным
ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

Кафедра пожарной безопасности технологических процессов и производств

ИСТОЧНИКИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ И СПОСОБЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Методические указания по выполнению расчетно-графических работ

для обучающихся по специальности
40.05.03 Судебная экспертиза
(специализация инженерно-технические экспертизы)

Екатеринбург
2022

Источники инициирования горения и способы обеспечения пожарной безопасности [Текст]: методические указания по выполнению расчетно-графических работ. Специальность 40.05.03 Судебная экспертиза / сост. Ю.В. Мельниченко, Т. В. Штеба, П.И. Зыков – Екатеринбург : Уральский институт ГПС МЧС России, 2022. – 27 с.

Составители:

- Мельниченко Ю.В., заместитель начальника кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств Уральского института ГПС МЧС России, кандидат технических наук, доцент;
- Штеба Т.В., доцент начальника кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств Уральского института ГПС МЧС России, кандидат технических наук, доцент;
- Зыков П.И., старший преподаватель кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств Уральского института ГПС МЧС России, кандидат технических наук;

Рецензент:

- Сатюков Р.С., начальник учебно-научного комплекса обеспечения пожарной безопасности объектов и населенных пунктов Уральского института ГПС МЧС России, кандидат технических наук, доцент.

Методические указания по выполнению расчетно-графических работ предназначены для обучающихся в Уральском институте ГПС МЧС России по специальности 40.05.03 «Судебная экспертиза» и включают в себя общие положения и теоретические основы по определению критической температуры самовозгорания скопления самонагревающегося твердого дисперсного материала. В издании представлены варианты задач для обеспечения возможности сочетания индивидуальной и групповой работы на занятиях по дисциплине «Пожарная безопасность технологических процессов».

Одобрены на заседании методической секции кафедры пожарной безопасности технологических процессов Уральского института ГПС МЧС России в качестве методических рекомендаций.

© ФГБОУ ВО «Уральский институт
ГПС МЧС России», 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Расчетно-графическая работа № 1	4
Расчетно-графическая работа № 2	18
ЛИТЕРАТУРА.....	27

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА №1

«Определение критической температуры самовозгорания скопления самонагревающегося твердого дисперсного материала графическим способом»

Цель работы: Определить критическую температуру самовозгорания скопления самонагревающегося твердого дисперсного материала.

Основные теоретические положения

Многие вещества и материалы при определенных условиях могут вступать в химическое взаимодействие с положительным тепловым эффектом реакций (экзотермичностью) при контакте с воздухом, водой или друг с другом, а также могут саморазлагаться при нагревании или механических воздействиях. Выделяющегося при этом в зоне реакции тепла может быть достаточно для нагрева веществ и материалов до их самовоспламенения.

Вещества, самовоспламенение которых происходит на воздухе. К ним относятся две группы веществ: самовоспламеняющиеся ($T_{св} \leq T_{раб}$) и самовозгорающиеся ($T_{св} > T_{раб}$).

Первую группу составляют вещества, которые в условиях производства нагреты выше температуры окружающей среды. Так, мазут с $T_{св} = 380$ °С на установках вакуумной трубчатки обращается с температурой до 400 °С, на установках термического крекинга – до 500 °С, пиролизный газ с $T_{св} = 540$ °С нагревается на установках по производству этилена до 850 °С.

При аварийном выходе таких высоконагретых продуктов из аппаратов наружу и контакте с воздухом произойдет их самовоспламенение. В эту же группу входят вещества, температура которых по условиям технологии не превышает температуру окружающей среды. К ним относятся, например, желтый фосфор с $T_{св} = 30$ °С, триизобутилалюминий с $T_{св} = -40$ °С, этилалюминийхлорид с $T_{св} = -60$ °С и другие.

Профилактика воспламенения веществ, температура самовоспламенения которых не превышает рабочей температуры, обеспечивается исключением их контакта с воздухом путем надежной герметизации технологического оборудования и предупреждения его повреждений.

Вторую группу составляют вещества, которые при температуре окружающей среды или после предварительного нагрева до $T < T_{св}$ под воздействием первоначального импульса склонны к самовозгоранию на воздухе. Самовозгорание представляет собой сложный физико-химический процесс возникновения тления или пламенного горения в результате теплового самонагревания. Самовозгорание наблюдается при резком увеличении скорости экзотермических реакций в объеме вещества, когда интенсивность тепловыделения превышает интенсивность его рассеивания.

В зависимости от первоначального импульса различают:

- тепловое (нагрев извне),
- химическое (нагрев при контакте с химически активным веществом),
- микробиологическое (нагрев в результате жизнедеятельности микроорганизмов) самовозгорание.

К веществам, обладающим склонностью к самовозгоранию, относятся масла и жиры растительного и животного происхождения, каменный и древесный уголь, торф, технический углерод (сажа), некоторые металлы в порошкообразном виде (алюминий, цинк, титан и др.), скипидар, олифа, комбикорма, сернистые соединения железа и т. п.

Процесс самовозгорания определяется скоростью самонагрева веществ. Длительность процесса самовозгорания (она колеблется от нескольких минут до нескольких месяцев) зависит от большого числа различных факторов, которые в сложном взаимодействии друг с другом определяют скорость протекания экзотермических реакций и условия аккумуляции тепла. Так, на одном из предприятий 20.04.2011 г. в 20 ч. 30 мин. возник пожар на угольном складе восстановителей отделения подготовки сырья в бункере ретортного древесного угля. Причиной послужило недовосстановленное сырье. В результате в процессе хранения ретортного древесного угля произошло его восстановление кислородом воздуха с выделением тепла и последующим возгоранием и распространением пожара на склад восстановителей. Площадь пожара составила 300 м².

Профилактику самовозгорания веществ в производственных условиях обеспечивают путем снижения скорости протекания химических реакций и биологических процессов, а также устранения условий аккумуляции тепла.

Снижение скорости протекания химических реакций и биологических процессов осуществляют различными методами:

- ограничением влажности при хранении веществ и материалов;
- снижением температуры хранения веществ и материалов (например, зерна, комбикормов) путем искусственного захлаживания;
- хранением веществ (например, пищевых продуктов) в среде с пониженным содержанием кислорода;
- уменьшением удельной поверхности контакта самовозгорающихся веществ с воздухом (брикетирование, гранулирование порошкообразных веществ);
- пассивированием химически активных веществ, например технического углерода, путем частичной и постепенной их дезактивации кислородом воздуха;
- применением антиокислителей и консервантов (например, при хранении комбикормов);
- устранением контакта с кислородом воздуха и химически активными веществами (перекисными соединениями, кислотами, щелочами и

т.п.) путем раздельного хранения самовозгорающихся веществ в герметичной таре.

Устранение условий аккумуляции тепла осуществляют следующим образом:

- ограничением размеров штабелей, караванов или куч хранимого вещества;
- активным вентилированием воздухом (сена и других волокнистых растительных материалов);
- периодическим перемешиванием веществ при их длительном хранении; снижением интенсивности образования горючих отложений в технологическом оборудовании с помощью улавливающих устройств;
- периодической очисткой технологического оборудования от самовозгорающихся горючих отложений.

Температура является одним из наиболее важных факторов, влияющих на скорость экзотермической реакции окисления. В реакцию с кислородом вступают те молекулы вещества и кислорода, суммарная энергия активации которых достигает энергии межатомной химической связи, в результате чего возникают условия для ее разрыва и образования свободных радикалов и новых молекул. Увеличение энергетического уровня молекул происходит при воздействии на них различных энергетических факторов. Чем меньше энергия межатомной химической связи молекул, тем сильнее проявляется химическая активность вещества при его нагревании или при воздействии других факторов, так как энергия активации молекул быстрее сравнивается с энергией межатомной химической связи.

Свободные радикалы, имеющие свободные химические связи, увеличивают химическую активность массы. Чем больше свободных радикалов, тем химически активнее реагирующая масса. Свободные радикалы активнее вступают в реакцию окисления с образованием новых молекул. Их существование обычно кратковременно.

Под энергией активации подразумевается некоторый избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, при достижении которого молекулы могут вступать в определенные химические реакции.

По закону Аррениуса скорость химической реакции, отнесенная к единице объема реагирующей массы, зависит экспоненциально от температуры:

$$w = C^m \cdot k = C^m \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (1)$$

Величины, входящие в уравнение Аррениуса, определяются химической природой веществ, вступающих в реакцию, и кинетикой реакции.

Физические условия, в которых протекает гетерогенная экзотермическая реакция, определяют не только ее скорость, но и в некоторых случаях и ее химизм. Например, при недостаточном подводе кислорода к окисляющемуся материалу (веществу) выделяются продукты неполного окисления, и

скорость реакции уменьшается. При других условиях та же химическая реакция может проходить со скоростью взрыва.

Условия, в которых протекает экзотермическая реакция, имеют важнейшее значение при выявлении критических параметров самовозгорания материала в процессе его самонагревания. Они определяются не только свойствами самого материала, но и его геометрическими параметрами, а также физическими условиями на границе объема с окружающей средой. Например, изменение объема материала или его геометрической формы повлечет за собой нарушение условий массо- и теплопереноса как внутри материала, так и вне его – на границе с окружающей средой. А это приведет к изменению температуры окружающей среды, при которой произойдет самовозгорание. Это говорит о том, что такая важная величина, как температура окружающей среды при самовозгорании, зависит от физических условий реакции. По отношению к реагирующей системе физические факторы, определяющие протекание гетерогенной экзотермической реакции в объеме твердого дисперсного или волокнистого материала, можно разделить на внутренние и внешние. К внутренним факторам относятся физические характеристики отдельных частиц или волокон и характеристики всего объема. Этими факторами являются дисперсность, геометрическая форма, пористость, способность к адсорбции кислорода, плотность, теплопроводность и др. – для частиц; кажущаяся плотность, объемная пористость, газопроницаемость, влажность, теплоемкость, теплопроводность и др. – для материала в целом.

К внешним факторам относятся такие, которые определяют физические условия на границе объема реагирующей системы с окружающей средой (в частности, воздуха). К ним относятся температура, давление и скорость среды, геометрическая форма объема реагирующего вещества, а также состояние его наружной поверхности и другие факторы, определяющие тепло- и массообмен на границе. В процессе реакции внутренние и внешние физические факторы изменяются, а вместе с ними изменяются и условия процесса. Эти изменения сложны и не всегда поддаются математическому описанию. Поэтому при постановке научных экспериментов с такими материалами и обобщении из результатов эти изменения обычно учитывают комплексно на основе моделирования. При этом получают надежные и пригодные для использования в промышленной практике результаты. При моделировании систем и процессов исходят из первоначального состояния испытуемого материала: его дисперсности, кажущейся плотности, влажности и других показателей конкретного химического процесса.

Таким образом, скорость тепловыделения является функцией физических характеристик отдельных частиц материала и всего слоя, а также функцией характеристик окружающей среды и граничных условий.

Теория теплового самовозгорания (самовоспламенения) позволяет решить прямую и обратную задачу самовозгорания:

- по кинетическим параметрам определить критические условия самовозгорания (критические температуры T_0 и T_B);
- по критическим условиям определить кинетические параметры (E и C).

Эти задачи можно решать аналитически и графически. Рассмотрим графический способ определения критической температуры самовозгорания (T_B) скопления твердого дисперсного материала.

Известно, что соотношение между энергией активации (E) и логарифмом предэкспоненциального множителя ($\ln C$) определяется компенсационным уравнением:

$$E = R \cdot T_c \cdot \ln C - R \cdot T_c \cdot \ln P_c, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/(моль·К);

T_c – температура компенсации, К;

P_c – адиабатическая скорость самонагрева при температуре T_c , К/с.

Величина P_c определяется из выражения:

$$P_c = \hat{C} \cdot \exp \left\{ - \frac{\hat{E}}{R \cdot T_c} \right\}, \quad (3)$$

где $\hat{C} = 10$ К/с
 $\hat{E} = 22000$ Дж/моль } изокинетические параметры.

Из уравнения (2) имеем:

$$\ln C = \frac{E + R \cdot T_c \cdot \ln P_c}{R \cdot T_c}. \quad (4)$$

Из выражения (4) определяется величина предэкспоненциального множителя C и сравнивается с экспериментальным значением данного материала. Далее проводится расчет адиабатической скорости самонагрева (P_+) для конкретного материала по уравнению Аррениуса:

$$P_+ = C \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}. \quad (5)$$

При известных значениях C и E , задаваясь температурами (T_i), находят P_{+j} .

Результаты расчета P_{+j} заносятся в таблицу, затем строится график $P_+ = f(t)$. Для удобства построения графика значения P_{+j} можно увеличить в 100 раз.

На следующем этапе строится график теплоотвода по уравнению:

$$P_- = \Pi_0 \cdot \Delta T, \quad (6)$$

где Π_0 – темп охлаждения. Его вычисляют по формуле:

$$\Pi_0 = \frac{\psi \cdot \alpha \cdot F}{C_p \cdot \rho \cdot V}, \quad (7)$$

где ψ – коэффициент неравномерности нагрева;

α – коэффициент теплоотдачи от поверхности скопления к окружающей среде, $Вт/(м^2 \cdot К)$;

F – поверхность скопления материала, $м^2$;

C_p – теплоемкость материала, $Дж/(кг \cdot К)$;

ρ – плотность материала, $кг/м^3$;

V – объем скопления, $м^3$.

Коэффициент неравномерности нагрева определяют по формуле:

$$\psi = \frac{n \cdot \lambda}{\alpha \cdot R_x + n \cdot \lambda}, \quad (8)$$

где n – относительный градиент, $n \cong 2$;

λ – коэффициент теплопроводности материала, $Вт/(м \cdot К)$;

R_x – определяющий размер (расстояние от поверхности материала до теплофизического центра), $м$.

Затем проводится прямая охлаждения под углом α (см. рис. 1.1), тангенс которого равен параметру охлаждения Π_0 . Прямая охлаждения 2 должна касаться кривой саморазогрева в точке В. Используя построенные графические зависимости, определяются критические температуры T_B и T_0 .

УСЛОВИЕ ЗАДАЧИ №1

Определить критические температуры самовозгорания (T_0 и T_B) для скопления самонагревающегося твердого дисперсного материала, используя данные, приведенные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Исходные данные

Варианты заданий	Наименование материала	n	λ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$	α , $\frac{Вт}{м^2 \cdot К}$	C_p , $\frac{Дж}{кг \cdot К}$	ρ , $\frac{кг}{м^3}$	T_c , К	E , $\frac{кДж}{моль}$	R_x , м	Форма скопления
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	Травяная мука	2,29	0,16	11	2,3	400	493	60	0,5	куб
1		“-	“-	“-	“-	“-	“-	61	0,5	параллелепипед
2		“-	“-	“-	“-	“-	“-	62	0,5	шар
3		“-	“-	“-	“-	“-	“-	63	0,5	куб

4		“-	“-	“-	“-	“-	“-	64	0,5	парал- лелепипед
5	Опилки древесные	2	0,093	10	2,5	250	510	50	0,5	куб
6		“-	“-	“-	“-	“-	“-	51	0,5	цилиндр
7		“-	“-	“-	“-	“-	“-	52	0,5	парал- лелепипед
8		“-	“-	“-	“-	“-	“-	53	0,5	шар
9	Торф	2	0,046	8	2	170	520	80	0,5	куб
10		“-	“-	“-	“-	“-	“-	81	0,5	парал- лелепипед
11		“-	“-	“-	“-	“-	“-	82	0,5	шар
12		“-	“-	“-	“-	“-	“-	83	0,5	цилиндр
13	Крилевая мука	2	0,1	11	1,5	670	450	45	0,5	куб
14		“-	“-	“-	“-	“-	“-	46	0,5	парал- лелепипед
15		“-	“-	“-	“-	“-	“-	47	0,5	шар
16	Рыбная мука	2	0,14	11	1,7	830	420	40	0,5	куб
17		“-	“-	“-	“-	“-	“-	52	0,5	парал- лелепипед
18		“-	“-	“-	“-	“-	“-	53	0,5	шар

КОНТРОЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР №1.

Определить критические температуры самовозгорания (T_B и T_0) графо-аналитическим способом для штабеля витаминной травяной муки кубической формы. Ребро куба равно 1 м. При этом:

$$R_x = 0,5 \text{ м};$$

$$n = 2,29;$$

$$\lambda = 0,160 \text{ Вт/(м·К)};$$

$$\alpha = 11 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)};$$

$$C_p = 2,3 \text{ кДж/(кг·К)};$$

$$\rho = 400 \text{ кг/м}^3;$$

$$E = 60000 \text{ Дж/моль};$$

$$T_c = 493 \text{ К}.$$

Решение

Используя выражение (3), определяем адиабатическую скорость самонагрева при температуре T_c :

$$P_c = \hat{C} \cdot \exp \left\{ -\frac{\hat{E}}{R \cdot T_c} \right\} = 10 \cdot \exp \left\{ -\frac{22000}{8,314 \cdot 493} \right\} = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ K/c},.$$

$$\ln P_c = -3,06.$$

Далее из уравнения (4) находим:

$$\ln C = \frac{E + R \cdot T_c \cdot \ln P_c}{R \cdot T_c}.$$

$$\ln C = \frac{60000 + 8,314 \cdot 493 \cdot (-3,06)}{8,314 \cdot 493} = 11,578 K \cdot \tilde{n} \hat{e}^{-1}$$

или $\tilde{N} = 1,06 \cdot 10^{-5} \hat{E} \cdot \tilde{n}^{-1} \approx 1,1 \cdot 10^5 \hat{E} \cdot \tilde{n}^{-1}$, что соответствует $\lg C \approx 5,02$.

Вычисленное значение C ($\lg C$) сравниваем по секторной диаграмме (рис.1.2) с экспериментальным значением. Это соответствует древесно-растительным материалам (при $E = 60$ кДж /моль и $\lg C = 5$ K/c).

По уравнению проводим расчет адиабатической скорости самонагрева (P₊) в зависимости от температуры (Т, К). Результаты расчетов заносим в табл. 1.2 и P₊, К/с представляем в К/час.

Таблица 1.2 Адиабатические скорости самонагрева травяной муки при различных температурах

Т, К	273 ₍₀₎	283 ₍₁₀₎	293 ₍₂₀₎	303 ₍₃₀₎	313 ₍₄₀₎	323 ₍₅₀₎	333 ₍₆₀₎
P _i , К/с	3,6 · 10 ⁻⁷	9,3 · 10 ⁻⁷	2,3 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁶	1,1 · 10 ⁻⁵	2,2 · 10 ⁻⁵	4,3 · 10 ⁻⁵
P _i , К/ч	1,3 · 10 ⁻⁷	3,35 · 10 ⁻⁷	8,3 · 10 ⁻⁷	1,8 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷	7,9 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻⁷

При построении графика $P_t = f(T)$. Координату P_t, К/час 1 умножим на 100 (для удобства построения) см. рис. 1.1.

По формулам (2.5), (2.6) и (2.7) рассчитываем адиабатическую скорость охлаждения (P₋), темп охлаждения (Π₀) и коэффициент неравномерности нагрева (Ψ).

$$\Psi = \frac{2,29 \cdot 0,16}{11 \cdot 0,5 + 2,29 \cdot 0,160} = 6,23 \cdot 10^{-2},$$

Ψ – это отношение разности температур поверхности скопления и окружающей среды к разности температур теплофизического центра скопления и окружающей среды:

$$\Psi = \frac{\Delta \dot{Q}_F}{\Delta T_{\sigma}}$$

откуда $\Delta T_F = \Psi \cdot \Delta T_u$, поэтому нагрева поверхности скопления травяной муки при ее самонагревании не обнаруживается.

$$P_0 = \frac{6,23 \cdot 10^{-2} \cdot 11 \cdot 6}{2,3 \cdot 10^3 \cdot 400 \cdot 1} = 4,47 \cdot 10^{-6}, c^{-1}.$$

$$\text{или } P_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}.$$

В системе координат $P_+ - T$, где построен график $P_+ = f(t)$, строим график охлаждения по уравнению:

$$P_- = P_0 \cdot \Delta T.$$

Делается это следующим образом. Из одной точки на оси температур (например, точка А на рис. 1.1 (берется произвольно)) проводится прямая под углом α , тангенс которого равен параметру охлаждения P_0 . Чтобы провести прямую под таким углом, нужно от этой точки А отсчитать произвольно несколько градусов вправо (например, 20, 30, 40 и т.д.). Из новой точки отсчета (80 °С) проводим перпендикуляр и на нем откладываем точку A_2 , через которую должен проходить график охлаждения. Расстояние до точки A_2 , от оси температур вычисляем по формуле (6). Для рассматриваемого случая:

$$P_- = 1,61 \cdot 10^{-2} \cdot 20 = 0,322 \text{ К/ч.},$$

Согласно принятому масштабу при построении графика $P_+ = f(t)$, число 0,322 надо увеличить в 100 раз. Получим координату второй точки (точки A_2), равную 32,2 К/ч.

Через точки A_1 и A_2 проводим прямую охлаждения. Затем проводим искомый график охлаждения 2 (рис. 1.1), параллельный вспомогательному 2а, таким образом, чтобы он касался кривой тепловыделения 1 (точка T_B). Точка пересечения прямой 2 с осью температур соответствует критической температуре окружающей среды (T_0 , К). Перпендикуляр, опущенный из точки касания прямой 2 на ось температур, указывает на критическую температуру самовозгорания материала (травяной муки) $T_B = 343 \text{ К}$ ($t_B = 70 \text{ °С}$).

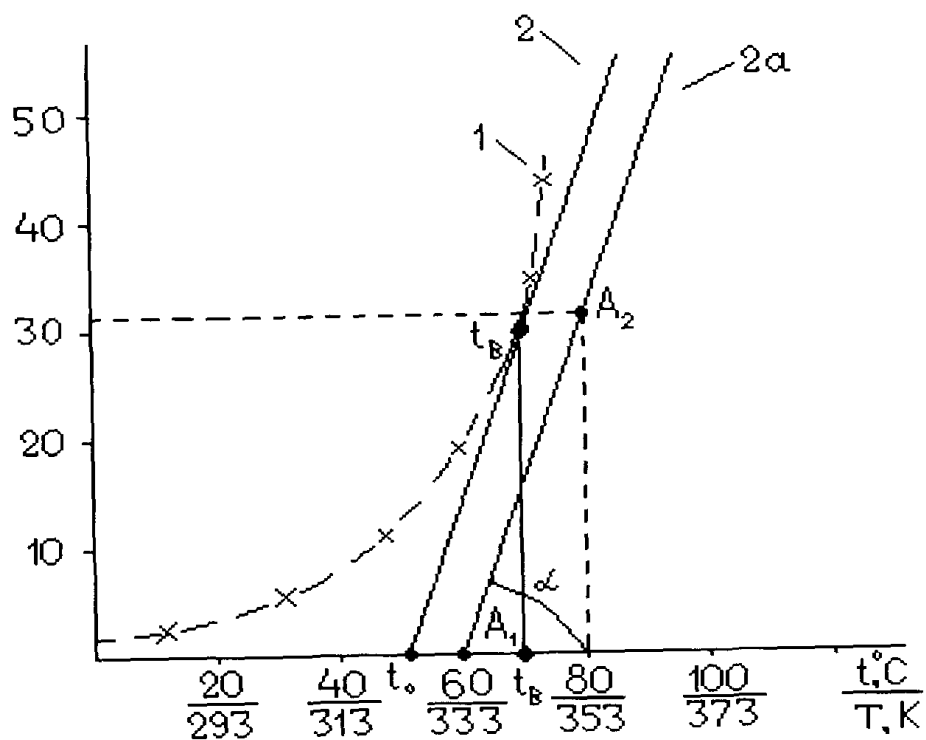


Рис. 1.1 Критические температуры самовозгорания T_B и T_0 :
 1 – адиабатическая скорость самонагрева; 2 – прямая охлаждения;
 2а – вспомогательный график охлаждения.

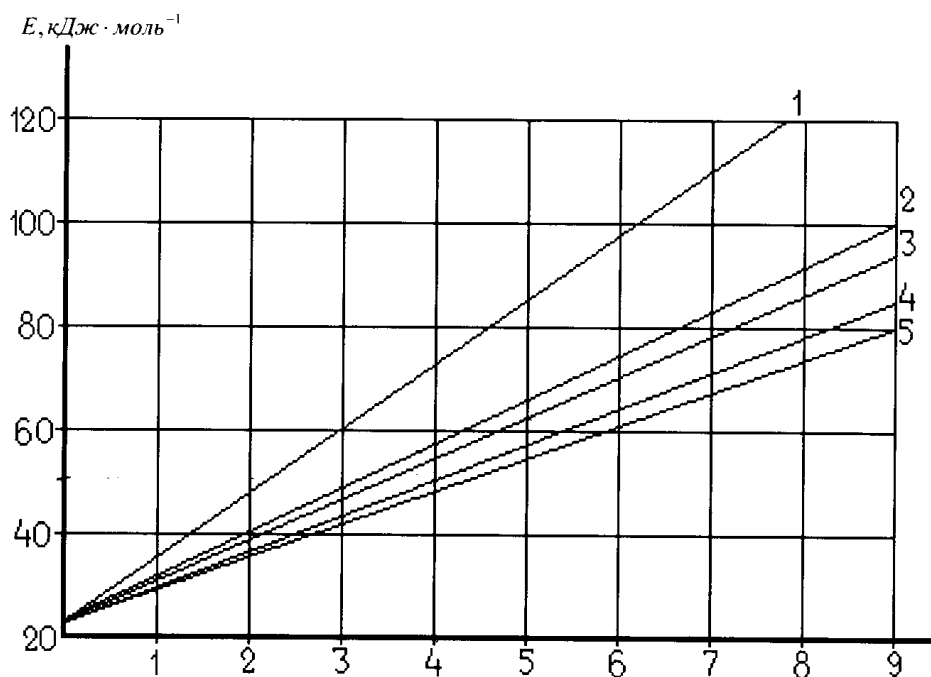


Рис. 1.2 Секторная диаграмма:
 1 – опилки; 2 – торф; 3 – травяная мука; 4 – крилевая мука;
 5 – рыбная мука.

ВЫВОД ПО РАБОТЕ.

ПРИМЕР № 2.

Так как на объектах пожары от самовозгорания не редки можно произвести расчет возможности самовозгорания ретортного угля хранящегося в бункерном складе по методикам изложенным в ГОСТ 12.1.004-91. если известно, что диаметр основания кучи составляет 4 м, а ее высота 1,4 м.

В связи с тем, что нижний конус кучи соприкасается с хорошо теплоизолированным днищем бункера-накопителя и не принимает участия в теплообмене с окружающей средой, в теплообмене будет участвовать только ее верхняя поверхность.

Определяем площадь поверхности конуса и его объем по формулам:

$$F = \pi r \sqrt{h^2 + r^2} = 3.14 \cdot 2 \sqrt{1.4^2 + 2^2} = 15.34 \text{ м}^2,$$

$$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h = 1/3 \cdot 3.14 \cdot 2^2 \cdot 1.4 = 5.86 \text{ м}^3,$$

где r – 2 м – радиус основания конуса;

h – 1,4 м – высота конуса.

Определяем удельную поверхность материала по формуле

$$S = F / V = 15.34 / 5.86 = 2,6 \text{ м}^{-1}$$

где F – полная наружная поверхность материала, контактирующая с окружающей средой, м^2 ;

V – объем материала, м^3 ;

$$\begin{cases} \lg t_c = A_p + n_p \lg s \\ \lg \tau_c = \frac{1}{n_B} (A_B - \lg t_c) \end{cases}$$

где t_c – минимальная температура среды, при которой наблюдается самовозгорание материала, $^{\circ}\text{C}$;

τ_c – время нагрева, ч;

A_p, n_p, A_B, n_B – эмпирические константы.

$$\lg t_c = 1,423 + 0,348 \lg 2,6 = \lg t_c = 1,56 = 37^{\circ}\text{C}, \text{ тогда}$$

$$\lg \tau_c = \frac{1}{0,369} (2,007 - \lg 37) = \lg \tau_c = 1,38 = 8,5 \text{ мин}$$

Из проведенного расчета видно, что минимальная температура среды, при которой произойдет самовозгорание древесного угля в бункере составит 37°C , а время его нагревания до момента самовозгорания составит 8,5 мин.

Для сравнения произведем определение критической температуры самовозгорания древесного угля графическим способом.

Необходимые данные:

R_x – определяющий размер (расстояние от теплофизического центра до поверхности материала 0,5 м;

n – относительный градиент 2;

λ – коэффициент теплопроводности материала 0,058 Вт·м/К;

α – коэффициент теплоотдачи от поверхности скопления к окружающей среде $10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^2\cdot\text{К}$;

C_p – теплоемкость материала $1,21 \text{ кДж}\cdot\text{кг}\cdot\text{К}$;

ρ – плотность материала $400 \text{ кг}/\text{м}^3$;

E – энергия активации $50000 \text{ кДж}/\text{моль}$;

T_c – температура компенсации 510 К .

Известно, что соотношение между энергией активации (E) и логарифмом предэкспоненциального множителя ($\ln C$) определяется компенсационным уравнением:

$$E = R \cdot T_c \cdot \ln C - R \cdot T_c \cdot \ln P_c$$

Определим адиабатную скорость нагревания при температуре T_c :

$$P_c = \hat{C} \cdot \exp \left\{ - \frac{\hat{E}}{R \cdot T_c} \right\} = 10 \cdot \exp \left\{ - \frac{22000}{8,314 \cdot 510} \right\} = 5,58 \cdot 10^{-2} \text{ К} / \text{с}$$

где: R – универсальная газовая постоянная $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}\cdot\text{К}$;

\hat{E} – изокинетический параметр $10 \text{ К}\cdot\text{с}$;

\hat{C} – изокинетический параметр $22000 \text{ Дж}\cdot\text{моль}$.

$$\ln P_c = \ln 5,58 \cdot 10^{-2} = -2,89$$

Из уравнения (2.39) имеем:

$$\ln C = \frac{E + R T_c \ln P_c}{R T_c} = \frac{50000 + 8,314 \cdot 510 \cdot (-2,89)}{8,314 \cdot 510} = 8,9 \text{ К} / \text{с}$$

$$C = \exp 8,9 = 7377,13504 \text{ К}/\text{с}$$

$$\lg C = \lg 7377,13504 = 3,87$$

Далее проводим расчет адиабатической скорости самонагревания (P_+) для древесного угля по уравнению Аррениуса начиная с нуля градусов переводя их в кельвины и повышая значения на 10:

$$P_+ = C \cdot \exp \frac{E}{RT} = 7377,135 \cdot \exp \left(- \frac{50000}{8,314 \cdot 273} \right) = 1,9987 \cdot 10^{-6} \text{ К} / \text{с}$$

$$P_+ = 1,9987 \cdot 10^{-6} \cdot 3600 \cdot 100 = 0,7 \text{ К}/\text{ч}$$

Аналогично проводим расчеты до 80°C , для удобства построения графика значения (P_+) увеличиваем в 100 раз и вычисленные результаты заносим в (табл. 1.3), по которым строим график (рис. 1.3)

Таблица 1.3 Адиабатические скорости самонагревания древесного угля

ТТ, К(С)	273 (0)	283 (10)	293 (20)	303 (30)	313 (40)	323 (50)	333 (60)	343 (70)	353 (80)
P_+ , К·ч	0,7	1,6	3,24	6,4	12	21,8	38,1	66,4	118,1



Рисунок 1.3. Зависимость скорости самонагрева древесного угля от температуры

Далее рассчитаем адиабатическую скорость охлаждения (P), температуру охлаждения (Π_0) и коэффициент неравномерности нагрева (Ψ).

$$\psi = \frac{n \cdot \lambda}{\alpha \cdot R_x + n \cdot \lambda} = \frac{2 \cdot 0,0058}{10 \cdot 0,5 + 2 \cdot 0,058} = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

Ψ - это отношение разности температур поверхности скопления и окружающей среды к разности температур теплофизического центра скопления и окружающей среды:

$$\psi = \frac{\Delta T_F}{\Delta T_u}$$

откуда $\Delta T_F = \Psi \cdot \Delta T_u$, поэтому нагрева поверхности скопления древесного угля при его самонагревании не обнаруживается.

$$\Pi_0 = \frac{\Psi \cdot \alpha \cdot F}{C_p \cdot \rho \cdot V} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 15,34}{1,21 \cdot 10^{-3} \cdot 400 \cdot 5,84} = 2,61 \cdot 10^{-2} \text{ час}$$

На графике (рис.1.4) строим прямую по уравнению $P = \Pi_0 \Delta T$.

Делается это следующим образом. Из точки на оси температур A_1 проведем прямую под углом α , тангенс которого равен параметру охлаждения Π_0 . Чтобы провести прямую под таким углом необходимо, от т. A_1 отсчитать произвольно несколько градусов вправо (в нашем случае 20). Из новой точки

отсчета (80°C) проводим перпендикуляр и на нем откладываем точку A_2 , через которую должен проходить график охлаждения. Расстояние до точки A_2 от оси температур вычисляем по формуле:

$$P_{\perp} = P_0 \Delta T \quad (6)$$

$$P_{\perp} = 2,61 \cdot 10^{-2} \cdot (100 - 80) = 0,522 \text{ K/ч}$$

Для удобства построения умножим полученное значение на 100, тогда $P_{\perp} = 52,2 \text{ K/ч}$.

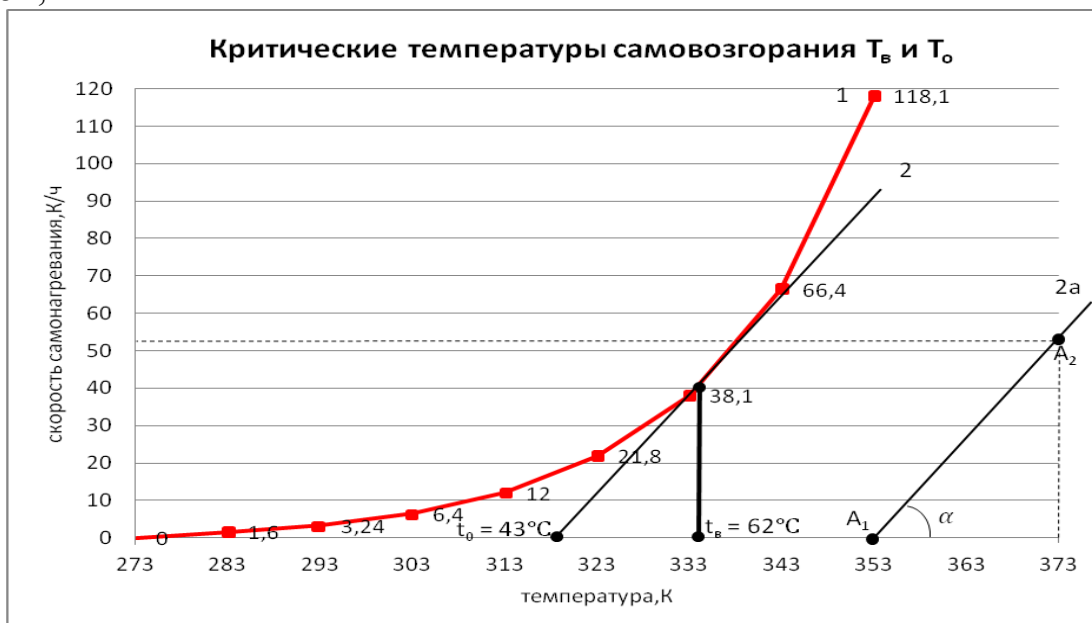


Рисунок 1.4 Графическое определение критических температур

Через точки A_1 и A_2 проводим прямую охлаждения. Затем проводим искомый график охлаждения 2, параллельный вспомогательному 2а, таким образом, что бы он касался кривой тепловыделения 1 (точка T_b). Точка пересечения прямой 2 с осью температур соответствует критической температуре окружающей среды $T_0 = 316 \text{ K}$ ($t_0 = 43^{\circ}\text{C}$). Перпендикуляр, опущенный из точки касания прямой на ось температур, указывает на критическую температуру самовозгорания древесного угля $T_b = 335 \text{ K}$ ($t_b = 62^{\circ}\text{C}$).

ВЫВОД ПО РАБОТЕ

Сравнивая данные двух выше проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что средняя температура окружающей среды при которой возможно самовозгорание древесного угля находящегося в бункерах в среднем составит 40°C .

При использовании и хранении самовозгорающихся веществ необходимо изолировать от воздействия воздуха, а при невозможности этого уменьшить поверхность окисления, создавать условия, способствующие увеличению теплоотдачи, вводить ингибиторы, тормозящие процесс окисления, проводить мониторинг повышения температуры. Вещества этой группы следует хранить изолированно от других огнеопасных веществ.

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА №2

«Определение кинетических параметров энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (C) в уравнении аррениуса по критическим условиям самовозгорания твердых дисперсных материалов методом касательных»

Цель работы: Определить кинетические параметры энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (C) в уравнении аррениуса по критическим условиям самовозгорания твердых дисперсных материалов методом касательных.

Основные теоретические положения

Склонность к самовозгоранию является свойством вещества, проявляющимся в способности загораться при отсутствии внешнего источника зажигания за счет внутренних экзотермических реакций.

Современные методы определения склонности веществ к самовозгоранию основаны на анализе кривых температура – время или критических условий самовозгорания. Наибольшее распространение получили термографические методы.

Критические условия при тепловом самовозгорании и самовоспламенении можно записать предельным равенством адиабатической скорости самонагрева ($P_+ = C \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)}$) критической температуре T_B и виртуальной скорости охлаждения P_- в стадии регулярного теплового режима первого рода ($P_- = P_0 \cdot \Delta T$) при этой же температуре (T_B), т.е.

$$C \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T_B}\right)} = P_0 \cdot \Delta T_B. \quad (9)$$

Равенство (9) справедливо для образцов с различными темпами охлаждения. Поэтому, определив критические температуры самовозгорания нескольких образцов (не менее 4-5), при известных их темпах охлаждения методом касательных можно определить кинетические параметры E и C, методика определения которых состоит в следующем.

Экспериментально определяют несколько (не менее 4-5) критических температур самовозгорания $T_{0,i}$ образцов (навесок) с различными темпами охлаждения $P_{0,i}$. Численное значение критических температур $T_{0,i}$ откладывают на горизонтальной оси (оси температур). Из точек, соответствующих критическим температурам ($T_{0,i}$) проводят прямые охлаждения под углами к оси абсцисс (T), с тангенсами, равными темпам охлаждения (P_0). Затем проводят огибающую кривую таким образом, чтобы она по возможности касалась всех графиков охлаждения. Согласно теории теплового самовозгорания эта кривая является графиком искомой функции $P_+(T)$, описывающей температурную зависимость адиабатической скорости самонагрева.

При тепловом механизме самовозгорания эта зависимость описывается экспонентой Аррениуса

$$P_+ = C \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}.$$

Кинетические параметры E и C , входящие в это уравнение, определяют следующим образом.

Значение координат точек касания графиков самонагрева $P_+(T)$ с графиком охлаждения $P = \Pi_0 \cdot \Delta T$ заносят в таблицу.

По этим точкам в координатах: обратная температура (ось X) – натуральный логарифм адиабатической скорости самонагрева (ось Y) строят прямую

$$\ln P_+ = \ln C - \frac{E}{R \cdot T}, \quad (10)$$

С помощью построенного графика энергию активации E рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{R \cdot (\ln P_1 - \ln P_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (11)$$

Затем значение E подставляют в (10) и вычисляют $\ln C$.

Порядок расчета E и C методом касательных рассмотрен ниже на конкретном примере.

УСЛОВИЕ ЗАДАЧИ

Определить кинетические параметры энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (C) в уравнении Аррениуса по критическим условиям самовозгорания твердых дисперсных материалов методом касательных. Исходные данные для решения задачи приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Исходные данные

	Численные значения критической температуры самовозгорания T_{0i} и темпа охлаждения Π_{0i}					
0	T_{0i} , К	380	389	397	405	414
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1,9	2,5	3,1	4,0	4,9
1	T_{0i} , К	345	354	362	370	379
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,84	1,1	1,5	1,9	2,5
2	T_{0i} , К	355	364	372	380	389
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,84	1,1	1,5	1,9	2,5
3	T_{0i} , К	364	372	380	389	397
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1,1	1,5	1,9	2,5	3,1
4	T_{0i} , К	372	380	389	397	405
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1,5	1,9	2,5	3,1	4,0
5	T_{0i} , К	380	389	397	405	414
	Π_{0i} , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	1,9	2,5	3,1	4,0	4,9

Продолжение табл 2.1

6	T_{0i}, K	346	363	380	397	414
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,61	1,1	1,9	3,1	4,9
7	T_{0i}, K	355	372	389	405	414
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,84	1,5	2,5	4,0	4,9
8	T_{0i}, K	363	372	388	405	413
	$П_{0i}, C^{-1}$	1,1	1,5	2,5	3,9	4,9
9	T_{0i}, K	347	355	363	381	398
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,6	0,83	1,2	2,0	3,2
10	T_{0i}, K	350	359	368	376	385
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,41	0,59	0,84	1,2	1,6
11	T_{0i}, K	394	402	411	420	428
	$П_{0i}, C^{-1}$	2,2	2,9	3,8	5,0	6,6
12	T_{0i}, K	350	368	385	402	420
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,41	0,84	1,6	2,9	5,0
13	T_{0i}, K	411	420	428	436	445
	$П_{0i}, C^{-1}$	3,8	5,0	6,6	7,9	9,9
14	T_{0i}, K	359	377	393	410	427
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,59	1,1	2,1	3,7	6,5
15	T_{0i}, K	367	385	402	420	436
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,84	1,6	2,9	5,0	7,9
16	T_{0i}, K	346	355	364	372	380
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,61	0,84	1,1	1,5	1,9
17	T_{0i}, K	355	364	372	380	389
	$П_{0i}, C^{-1}$	0,84	1,1	1,5	1,9	2,5
18	T_{0i}, K	364	372	380	389	397
	$П_{0i}, C^{-1}$	1,1	1,5	1,9	2,5	3,1

Примечание: Построение графиков производится на миллиметровой бумаге, которая клеивается в тетрадь

КОНТРОЛЬНЫЙ ПРИМЕР

Для того, чтобы построить график адиабатической скорости самонагревания в координатах P_{0i}, T_{0i} (как показано на рис. 2.1), необходимо взять из индивидуального задания (таблица 2.1) значения критических температур самонагревания (T_{0i}, K) и отложить на горизонтальной оси T_{0i} все пять точек. Масштаб горизонтальной оси принять таким образом, чтобы от последнего пятого значения температуры самовозгорания вправо оставалось 1/3 тетрадного листа (рис. 2.1).

Например: Вариант n

T_{0i}, K	361	373	384	397	410
$П_{0i}, c^{-1}$	0,62	0,84	1,10	1,40	1,90

Чтобы провести прямые охлаждения, необходимо проделать следующее графические и арифметические действия:

- взять ΔT (произвольно, любое целое число);
- отложить на оси $T_{0,i}$ значение $(T_{0,i} + \Delta T)$;
- восстановить из полученных точек перпендикуляры к оси $T_{0,i}$;
- найти произведения $P_{-i} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T$ (полученных значений будет также пять);
- отложить вертикально вверх на соответствующих перпендикулярных прямых полученные значения P_{-i} .

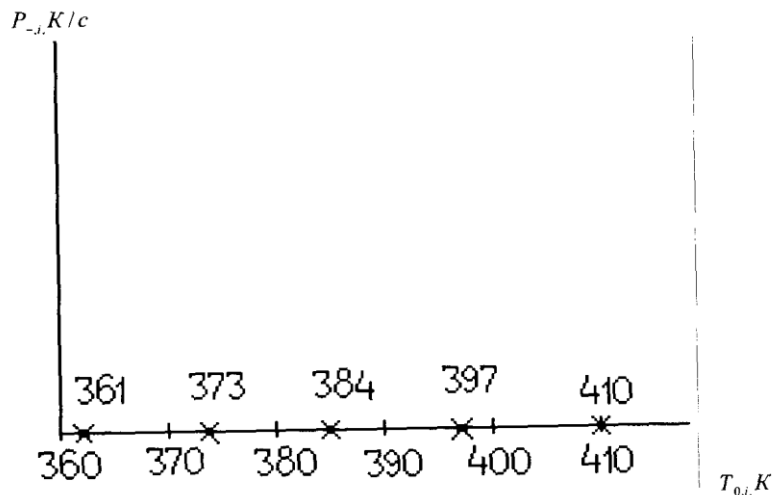


Рисунок 2.1 График адиабатической скорости самонагрева

Принимаем $\Delta T = 20^\circ \text{C}$ и отложим на оси $T_{0,i}$ значения $T_{0,i} + \Delta T$ (рис. 2.2).

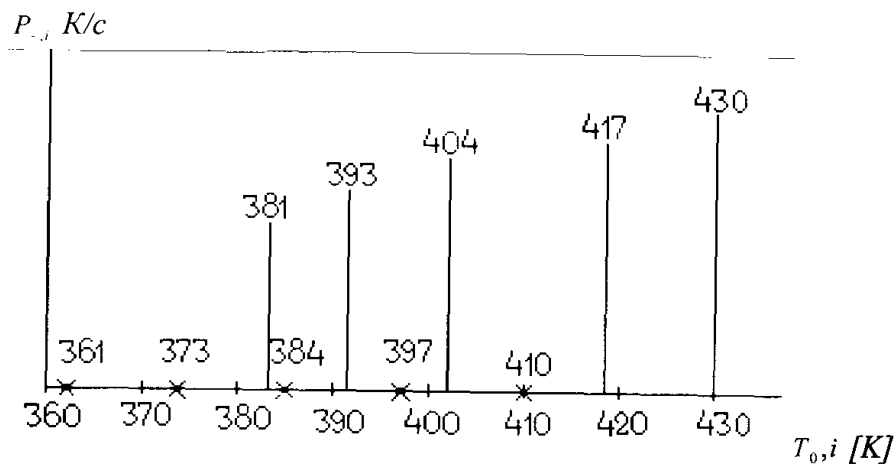


Рисунок 2.2

Находим произведения $\Pi_{0i} \cdot \Delta T$:

первая точка: $P_{-1} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T = 20 \cdot 0,62 = 12,4 \text{ K/c}$;

вторая точка: $P_{-2} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T = 20 \cdot 0,84 = 16,8 \text{ K/c}$;

третья точка: $P_{-3} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T = 20 \cdot 1,10 = 22,0 \text{ K/c}$;

четвертая точка: $P_{-4} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T = 20 \cdot 1,40 = 28,0 \text{ K/c}$;

пятая точка: $P_{-5} = \Pi_{0i} \cdot \Delta T = 20 \cdot 1,90 = 38,0 \text{ K/c}$

Откладываем вверх по вертикали полученные значения, причем масштаб по вертикальной оси выбирается таким образом, чтобы от последнего полученного значения ($P_{-5} = 38,0$) оставалось 1/2 тетрадного листа (рис 2.2).

Через две точки строим прямые охлаждения по уравнению $P_{-,i} = \Pi_{0,i} \cdot \Delta T$ (рис. 2.3). Построение прямой охлаждения для первой точки ($P_{-,1}$) проводят следующим образом: соединяем точку со звездочкой (361 К) с координатой точки $P_{-,1} = 12,4 \text{ K/c}$ на перпендикуляре 381 К. Так получаем прямую охлаждения 1 (см. рис. 2.3). Аналогично строим прямые охлаждения для 2, 3, 4 и 5 прямой.

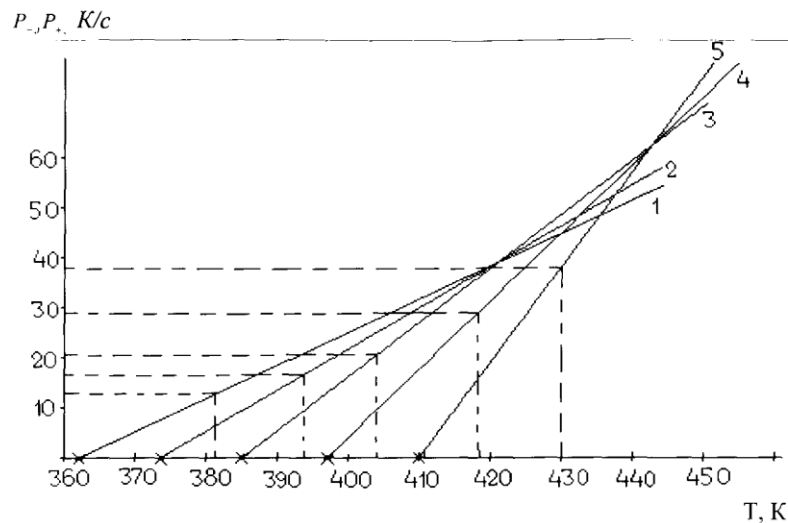


Рисунок 2.3 Прямая охлаждения

После этого строим кривую температурной зависимости адиабатической скорости самонагрева

$$P_{+} = C \cdot e^{-E/(RT)}.$$

Эта кривая должна проходить таким образом, чтобы она касалась прямых охлаждения только в одной точке и не пересекала этих прямых (рис. 2.4).

Кривая адиабатической скорости самонагрева строится следующим образом. На прямых охлаждения (1, 2, 3, 4 и 5) определяем при помощи лекала возможные точки касания экспоненты и намечаем их координаты. Так для прямой охлаждения 1 экспонента коснется в точке $P_{+,1} = 16,9$, $T_{0,1} = 387$; для прямой 2 – $P_{+,2} = 31$, $T_{0,2} = 408$; для прямой 3 – $P_{+,3} = 49,6$, $T_{0,3} = 428$; для прямой 4 – $P_{+,4} = 66,2$, $T_{0,4} = 443$; для прямой 5 – $P_{+,5} = 88,0$, $T_{0,5} = 455$.

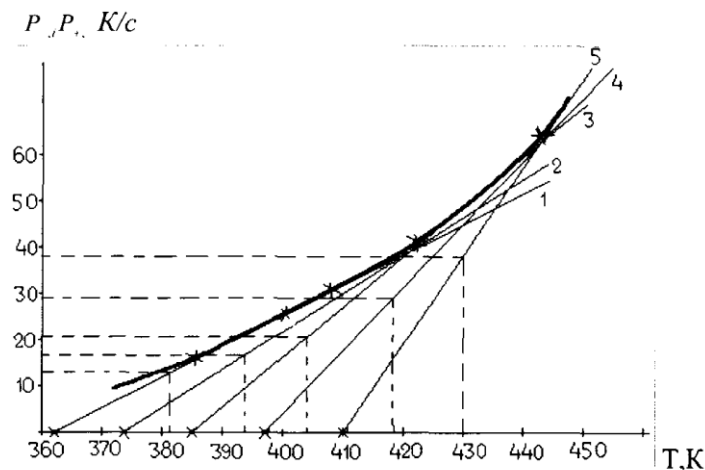


Рисунок 2.4 График температурной зависимости адиабатической скорости самонагрева

Через эти точки проводим по лекалу касательную, получаемую в виде экспоненты, которая описывается зависимостью (8).

Координаты получаемых точек касания кривой адиабатической скорости самонагрева с прямыми охлаждения заносим в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 Координаты получаемых точек касания кривой адиабатической скорости самонагрева с прямыми охлаждения

Температура охлаждения T_0 , °C	Температура T , К (из графика)	P_+ , К/с (из графика)	$10^3/T$, К ⁻¹ (расчетом)	$\ln(P_+)$ (расчетом)
0,62	387	16,9		
0,84	408	31,0		
1,10	428	49,6		
1,40	443	66,2		
1,90	455	88,0		

Путем вычислений заполняем оставшиеся две графы таблицы 2.2 по нижеприведенным соотношениям:

- $$\frac{1000}{T_1} = \dots\dots\dots;$$

$$\frac{1000}{T_2} = \dots\dots\dots; \text{ и т.д.}$$
- $$\ln P_{+1} = \dots\dots\dots;$$

$$\ln P_{+2} = \dots\dots\dots; \text{ и т.д.}$$

Результаты вычислений заносим в последние две графы таблицы 2.2.

Температура охлаждения Π_0 , $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Температура T , K (из графика)	P_+ , K/c (из графика)	$10^3/T$, K^{-1} (расчетом)	$\ln(P_+)$ (расчетом)
0,62	387	16,9	2,5839	2,8273
0,84	408	31,0	2,4509	3,4339
1,10	428	49,6	2,3364	3,9039
1,40	443	66,2	2,2573	4,1926
1,90	455	88,0	2,1978	4,4773

По данным последних двух колонок (табл. 2.2) строим график в координатах $\ln(P_+)$, $10^3/T$, K , как показано на рис. 2.5.

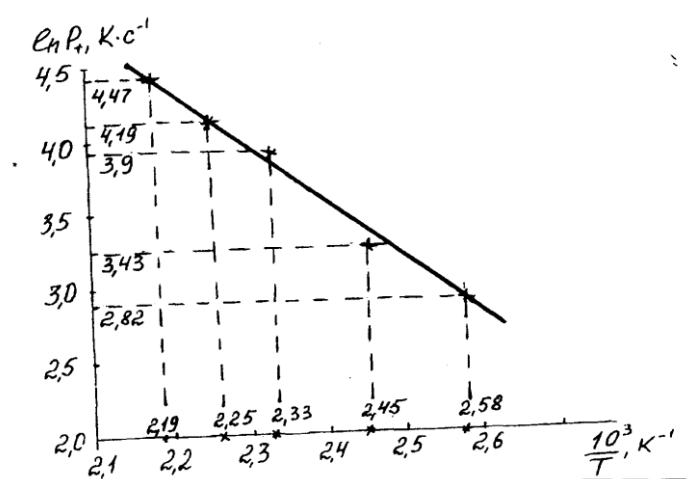


Рисунок 2.5 график в координатах $\ln(P_+)$, $10^3/T$, K

По полученным на графике (рис. 2.6) точкам строим прямую. Затем на этой прямой выбираем две характерные точки (любые) и координаты этих точек подставляем в следующие соотношения:

$$E = \frac{R \cdot (\ln P_1 - \ln P_2) \cdot 10^3}{T_1 - T_2}, \text{ Дж/моль};$$

$$\ln C = \frac{E}{R \cdot T} + \ln P = \frac{E \cdot T_1}{R \cdot 10^3} + \ln P_1,$$

откуда находим C :

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}.$$

$$C_1 = P_1 \cdot \exp\left(\frac{E \cdot T_1}{R \cdot 10^3}\right) = \exp\left(\frac{E \cdot T_1}{R \cdot 10^3} + \ln P_1\right), \text{ K/c};$$

$$C_2 = P_2 \cdot \exp\left(\frac{E \cdot T_2}{R \cdot 10^3}\right) = \exp\left(\frac{E \cdot T_2}{R \cdot 10^3} + \ln P_2\right), \text{ K/c};$$

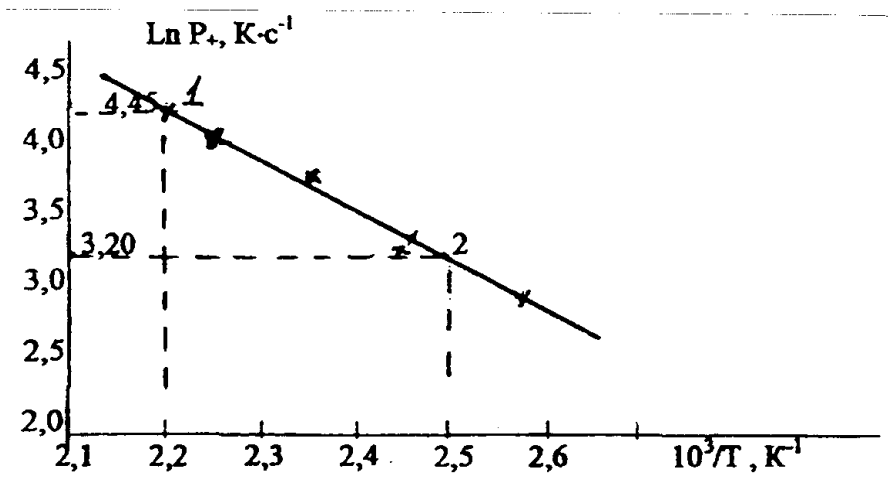


Рисунок 2.6 График адиабатической скорости самонагрева в координатах Аррениуса.

$$E = \frac{R \cdot (\ln P_1 - \ln P_2) \cdot 10^3}{T_1 - T_2} = \frac{8,3148 \cdot (4,45 - 3,20) \cdot 10^3}{2,5 - 2,2} = 34641 \text{ Дж/моль};$$

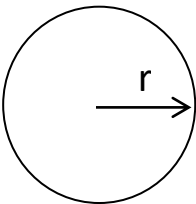
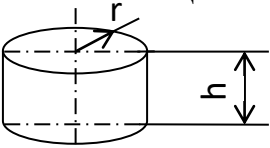
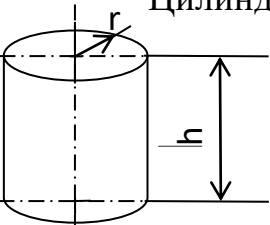
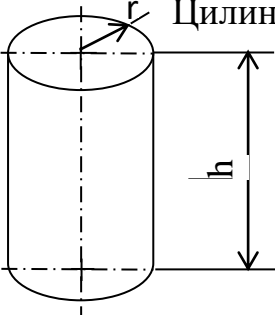
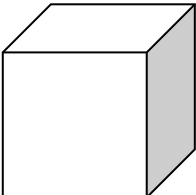
$$C_1 = \exp\left(\frac{E \cdot T_1}{R \cdot 10^3} + \ln P_1\right) = \exp\left(\frac{34600 \cdot 2,2}{8,314 \cdot 10^3} + 4,45\right) \cong 810700, \text{ K/c};$$

$$C_2 = \exp\left(\frac{E \cdot T_2}{R \cdot 10^3} + \ln P_2\right) = \exp\left(\frac{34600 \cdot 2,2}{8,314 \cdot 10^3} + 3,2\right) \cong 809471, \text{ K/c};$$

$$\bar{C} = \frac{810700 + 809471}{2} = 810100 \text{ K/c} = 8,1 \cdot 10^5 \text{ K/c}.$$

ВЫВОД ПО РАБОТЕ.

Удельная поверхность геометрических фигур

Фигура	Объем - V , поверхность - F
 <p>Шар</p> <p>r - радиус</p>	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
	$F = 4 \pi r^2$
 <p>Цилиндр</p> <p>h=r</p>	$V = 2 \pi r^3$
	$F = 6 \pi r^2$
 <p>Цилиндр</p> <p>h=2r</p>	$V = \pi r^3$
	$F = 4 \pi r^2$
 <p>Цилиндр</p> <p>h=3r</p>	$V = 3 \pi r^3$
	$F = 8 \pi r^2$
 <p>Куб</p> <p>r – ребро куба</p>	$V = 8 r^3$
	$F = 24 r^2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. [Текст] : Федеральный закон №123 ФЗ. Принят Государственной Думой 4 июля 2008 года. Изменения: Федеральные законы от 10 июля 2012 г. №117–ФЗ; от 2 июля 2013 г. № 185–ФЗ: официальное издание.– М. : Проспект. 2013.– 112с.
2. ГОСТ Р 12.3.047–2012. ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. Издание официальное. – М. : Изд-во стандартиформ, 2014.– 65 с.
3. ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность общие требования. Издание официальное. – М. : Изд-во стандартиформ, 2006.– 99 с.
4. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. [Текст] : Справ. изд. в 2-х книгах / под. редакцией А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко – М.: Химия, 1990.