

DEGIOJO SKYSČIO SAVAIMINIO UŽSILIEPSNOJIMO TEMPERATŪROS NUSTATYMAS

Darbo tikslas

Nustatyti degiojo skysčio savaiminio užsiliepsnojimo temperatūrą ir ją palyginti su apskaičiuota.

Teorinė dalis

Daugelis degių medžiagų gali užsidegti savaime be degimo šaltinio. Tokių gaisrų visą laiką daugėja. Savaiminio užsiliepsnojimo pavojingumas nustatomas ne tik pagal degių medžiagų cheminę prigimtį, bet ir pagal fizikines charakteristikas: degių medžiagų tūrį, jų agregatinę būseną, dispersiškumą, drėgmę ir daugelį kitų veiksnių.

Kaip rodo praktika, gaminant ir transportuojant degias medžiagas (dažus, plastmasas, trąšas, vaistinius preparatus ir t. t.) galimas aplinkos temperatūros padidėjimas iki tam tikros jos reikšmės, kada medžiagos pačios gali savaime užsiliepsnoti. Šis procesas vadinamas *savaiminiu užsiliepsnojimu*, o mažiausia temperatūra, kuriai esant prasideda degimas, vadinama *savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra* ($T_{s.už.}$). Laikas, kuris reikalingas sistemai įkaitinti nuo pirminės temperatūros iki liepsnos atsiradimo, vadinamas *indukciniu periodu*.

Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros priklausomybę nuo degiosios medžiagos prigimties, degiojo mišinio sudėties ir kitų parametrų paaiškina šiluminė savaiminio užsiliepsnojimo teorija, kurios pagrindas yra egzoterminė oksidacijos reakcija tarp degiosios medžiagos ir oksidatoriaus. Išnagrinėsime šios reakcijos vyksmą uždarame inde, kurio tūris yra V . Inde yra degusis mišinys, kurio temperatūra šiek tiek didesnė už indo sienelių temperatūrą, o indo sienelių temperatūra palaikoma pastovi T_0 . Inde prasidės cheminė reakcija tarp degiosios medžiagos ir oksidatoriaus.

Tarkime, kad inde temperatūra visur yra vienoda ir lygi T , tuomet šilumos išsiskyrimo greitis (intensyvumas) bus lygus:

$$q_+ = Q \cdot V \cdot v = Q \cdot V \cdot k_0 \cdot C_d^m \cdot C_0^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.1)$$

čia q_+ – šilumos kiekis, kuris išsiskiria indo viduje vykstant cheminei reakcijai tarp dujinių mišinio komponentų per laiko vienetą, kJ/s;
 Q – garavimo šiluma, kJ/mol;
 V – indo tūris, m³;
 v – degiojo mišinio ištekėjimo greitis, m/s;
 k_0 – cheminės reakcijos greičio konstanta;
 C_d, C_0 – atitinkamai degiosios medžiagos ir oksidatoriaus koncentracijos;
 n, m – reakcijos stochiometriniai koeficientai;
 E – reakcijos aktyvacijos energija, kJ/mol;
 T – dujų mišinio temperatūra, K;
 R – universalioji dujų konstanta, kJ/(mol K).

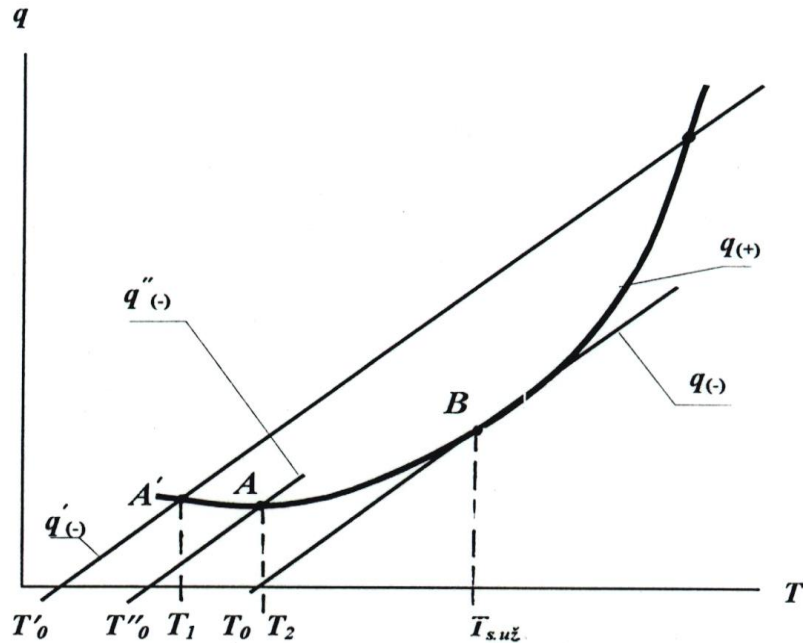
Viena dalis šilumos, kuri išsiskiria vykstant cheminei degiosios medžiagos reakcijai su oksidatoriumi, bus sunaudojama degiojo mišinio įkaitinimui, todėl padidės reakcijos greitis. Kita šilumos dalis bus išskiriama per indo sienelės į aplinką. Ir ji bus lygi:

$$q_- = \alpha \cdot S \cdot (T - T_0), \quad (4.2)$$

čia q_- – šilumos kiekis, kuris atiduodamas į aplinką per laiko vienetą, kJ/s;
 α – šilumos perdavimo nuo reaguojančio mišinio į indo sienelės koeficientas, kW/(m² K);
 S – indo sienelių paviršiaus plotas, m²;
 T – dujų mišinio temperatūra, K;
 T_0 – indo sienelių temperatūra, K.

Norėdami nustatyti, kokiomis sąlygomis gali įvykti mišinio savaiminis užsiliepsnojimas, išnagrinėsime šilumos išsiskyrimą ir jos nutekėjimą į aplinką grafiškai (4.1 pav.). 4.1 pav. pateikta šilumos išsiskyrimo greičio

priklausomybės nuo temperatūros kreivė $q_{(+)}$ ir trys šilumos nutekėjimo į aplinką greičio kreivės $q'_{(-)}$, $q''_{(-)}$ ir $q_{(-)}$, atitinkančios tris pradines indo sienelių temperatūras: T'_0 , T''_0 ir T_0 .



4.1 pav. Šilumos išsiskyrimo greičio q_+ ir šilumos atidavimo į aplinką greičio q_- priklausomybė nuo temperatūros T

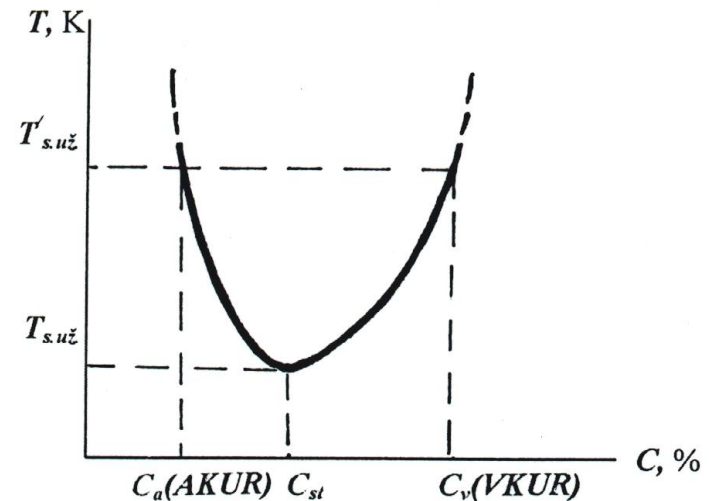
Iš 4.1 pav. matyti, kad priklausomai nuo pradinės indo sienelių temperatūros, kreivės $q_{(+)}$ ir $q_{(-)}$ gali turėti bendrą tašką, kirstis arba nesikirsti, t. y. galimos kelios sistemos būsenos. Pradžioje, esant indo sienelių temperatūrai T'_0 , degusis mišinys kais ir jo temperatūra pasieks T_1 reikšmę, kuri atitiks tašką A' , kuriame susikerta kreivės $q_{(+)}$ ir $q'_{(-)}$. Šiame taške šilumos atidavimo į aplinką greitis bus lygus šilumos išsiskyrimo greičiui. Sistemos būseną bus pastovi, esant tokiam šilumos išsiskyrimui ir šilumos oksidavimui į aplinką greičiams. Jei mišinys įkais aukščiau T_1 temperatūros, tai jis ir vėl

atšals, nes $q_{(-)} > q_{(+)}$.

Esant aukštesnei pirminei indo temperatūrai T''_0 , sistemos būseną, kai $q_{(-)} = q_{(+)}$, bus taške A'' , kuris atitiks aukštesnę temperatūrą T_2 . Proceso vaizdas toks pats kaip ir anksčiau.

Esant pirminei degiojo mišinio temperatūrai T_0 , sistema taške B patenka į nestabilią pusiausvyrą, kada nedaug padidėjus temperatūrai įvyksta savaiminis užsiliepsnojimas. Šiek tiek temperatūrai padidėjus, reakcija baigiasi degimu, nes ir iš taško B kairės, ir iš dešinės $q_{(-)} < q_{(+)}$.

Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra yra laikoma indo sienelių temperatūra, nuo kurios prasideda lėtas savaiminis sistemos įkaitimas, pasibaigiantis šiluminiu užsiliepsnojimu. Mažiausia degiosios medžiagos savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra atitinka stochiometrinę degiojo mišinio sudėtį, nes tuo atveju didžiausias šilumos išsiskyrimo greitis (4.2 pav.).

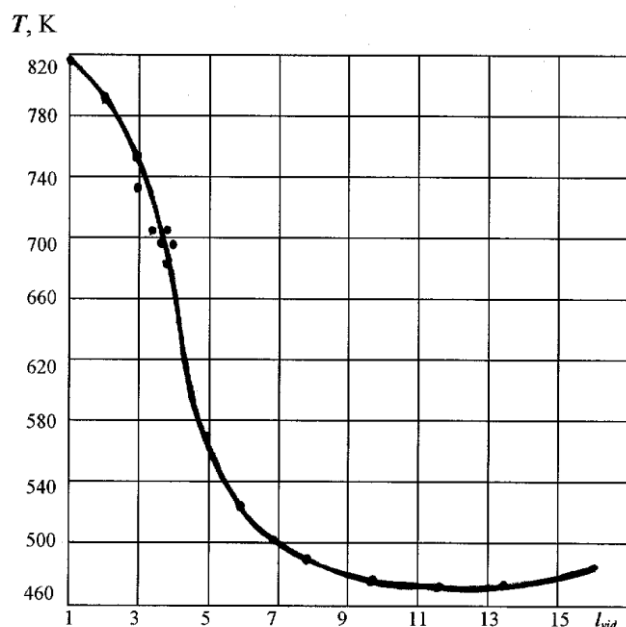


4.2 pav. Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros priklausomybė nuo degiosios medžiagos koncentracijos

Medžiagų gaisro pavojingumo savybėms įvertinti naudojama standartinė stochiometrinės sudėties degiojo mišinio savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra, kuri nustatoma eksperimentais standartinių matmenų inde.

Standartinę sočiųjų angliavandenilių, vienhidroksilių alkoholių ir aromatinių junginių savaiminio užsiliepsnojimo temperatūrą galima ir apskaičiuoti.

Nustatyta, kad tos pačios homologinės eilės junginiams $T_{s.už.}$ yra anglies grandinės ilgio funkcija. Kuo ilgesnė anglies grandinė molekulėje, tuo mažesnė $T_{s.už.}$ (4.3 pav.).



4.3 pav. Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros priklausomybė nuo molekulės anglies grandinės ilgio

Savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros skaičiavimo metodas yra paremtas degiosios medžiagos molekulės vidutinio anglies grandinės ilgio skaičiavimu. Apskaičiavus molekulės vidutinį anglies grandinės ilgį, iš priedų 1, 2, 3 lentelių randama $T_{s.u.}$.

Skaičiuojant molekulės anglies grandinės ilgį, yra laikomasi kelių taisyklių:

1. Hidroksilo (OH) grupė alkoholio molekulėje yra laikoma galine grupe.
2. Fenilo (C₆H₅) grupė gali būti galinė ir tarpinė grupė.

Grandinių skaičius $\sum n_i$ apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\sum n_i = \frac{M(M-1)}{2}, \quad (4.3)$$

čia M – galinių grupių skaičius molekulėje, pvz., CH₃, C₆H₅OH, OH grupės.

Vidutinis anglies grandinės ilgis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$l_{vid.} = \frac{\sum n_i \cdot c_i}{\sum n_i}, \quad (4.4)$$

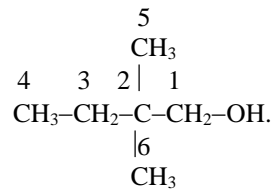
čia n_i – grandinių skaičius, kurių ilgis c_i ;

c_i – molekulės i-osios anglies grandinės ilgis.

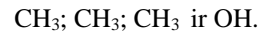
Pavyzdys. Apskaičiuoti 2,2-dimetilbutanolio-1 savaiminio užsiliepsnojimo temperatūrą.

Sprendimas

Užrašome junginio molekulės struktūrinę formulę ir sunumeruojame anglies atomus:



Nustatome galinių grupių skaičių molekulėje. Šioje molekulėje yra 4 galinės grupės:

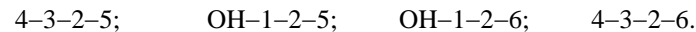


Pagal (4.3) formulę apskaičiuojame bendrą grandinių skaičių:

$$\sum n_i = \frac{4(4-1)}{2} = 6.$$

Randame grandinių sudėtį. Pirmoji grandinė turi 4 anglies atomus ir hidroksilo grupę (OH-1-2-3-4). Šios grandinės ilgis lygus 5.

Grandinės, kurių ilgis lygus 4, yra keturios:



Su 3 anglies atomais yra tik viena grandinė: 5-2-6. Pagal (4.4) formulę apskaičiuojame vidutinį anglies grandinės ilgį:

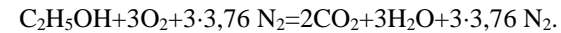
$$l_{vid.} = \frac{5 \cdot 1 + 4 \cdot 4 + 3 \cdot 1}{6} = 4$$

Priedų 2 lentelėje pagal $l_{vid.}$, kurio reikšmė yra 4, randame, kad 2,2-dimetilbutanolio-1 savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra lygi 628 K.

Darbo eiga

1 uždutis. Apskaičiuokite dėstytojo duoto degiojo skysčio savaiminio užsiliepsnojimo temperatūrą pagal teorinėje dalyje pateiktą pavyzdį.

2 uždutis. Apskaičiuokite degiojo skysčio oro ir garų mišinio koncentraciją (tūrio %), esant normalioms sąlygoms. Pavyzdžiui, jei degusis skystis yra etanolis, tai vyks ši degimo reakcija:



Degant vienam tūriui etanolio sunaudojami 3 tūriai deguonies. Kadangi O₂ ore sudaro 21%, tai mišinyje dar bus 79% azoto ir kitų nedegusių dujų, kurių santykinis tūris bus:

$$\frac{79}{21} \cdot 3 = 11,28.$$

Tuomet:

$$C_{\text{stech}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1}{1 + 3 + 11,28} = 0,0655 \quad (6,55\%).$$

3 uždutis. Apskaičiuokite reikalingą bandymui atlikti degiojo skysčio tūrį. Jis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$V_{sk} = \frac{M \cdot C_{sk} \cdot V_{in} \cdot p \cdot T_o}{\rho \cdot p_o \cdot (T_{s.už} + T_o)} \cdot 22,4 \cdot 100; \quad (4.5)$$

čia V_{sk} – skysčio tūris, l;

M – medžiagos molekulinė masė, g/mol;

C_{sk} – laisvai pasirinkta degiojo skysčio koncentracija, tūrio %;

V_{in} – indo tūris, l;

p – slėgis, Pa;

T_o – temperatūra normaliomis sąlygomis 273 K;

p_o – slėgis normaliomis sąlygomis – 101 325 Pa;

ρ – skysčio tankis, g/l;

$T_{s.už}$ – orientacinė savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra, K.

Ši formulė gauta iš šių formulių:

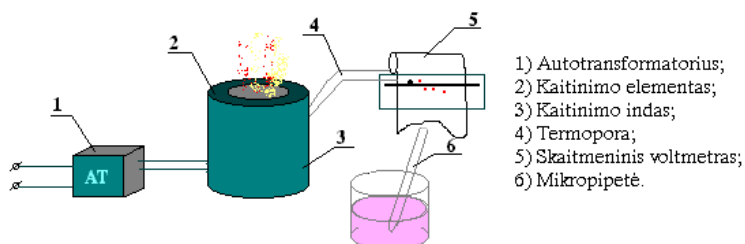
$$V_{sk} = \frac{m_{sk}}{\rho}; m_{sk} = \frac{M \cdot V_{garų}}{V_t}; V_t = \frac{p_o \cdot V_o \cdot T}{T_o \cdot p}; V_{garų} = \frac{C_{sk} \cdot V_{in}}{100},$$

čia m_{sk} – skysčio masė;

$V_{garų}$ – degiojo skysčio garų tūris, atitinkantis tam tikrą garų

Koncentraciją.

4 užduotis. Atlikite eksperimentą pagal 4.3 pav., pateiktą darbo schemą.



4.3 pav. Degiojo skysčio savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros nustatymo schema:

1 – autotransformatorius; 2 – kaitinimo elementas; 3 – kaitinimo indas;

4 – termopora; 5 – skaitmeninis voltmetras; 6 – pipetė

Darbo atlikimo tvarka

Padidinkite krosnies temperatūrą iki reikšmės, apytikriai lygios $T_{s.už.}$. Pasiekus šią temperatūrą, apskaičiuotas skysčio kiekis pipete sulašinamas į krosnyje esantį indą. Stebėkite liepsnos atsiradimą. Jei liepsna neatsirado, toliau didinkite krosnies temperatūrą, kol atsirado liepsna. Atsiradus liepsnai, esant pasirinktai degiojo skysčio koncentracijai, bandymas kartojamas kelis kartus. Temperatūra mažinama kas 10 °C tol, kol esant tam tikrai temperatūros

reikšmei liepsna jau nebeatsiranda. Mažiausia krosnies temperatūros reikšmė, kuriai esant paskutinį kartą pasirodė liepsna, ir yra ieškoma $T_{s.už.}$. Naudojant (4.5) formulę koreguojama degiosios medžiagos koncentracija oro ir garų mišinyje, C . Bandymas kartojamas su kita apskaičiuota degiosios medžiagos koncentracija.

5 užduotis. Nubraižykite savaiminio užsiliepsnojimo temperatūros priklausomybę nuo skysčio garų koncentracijos.

Savikontrolės klausimai

1. Kokią temperatūrą vadiname savaiminio užsiliepsnojimo temperatūra?
2. Kokios būtinos ir pakankamos sąlygos, kad degusis mišinys užsiliepsnotų?
3. Kaip keičiasi degiosios medžiagos $T_{s.už.}$, keičiant jos koncentraciją?
4. Kaip kinta $T_{s.už.}$ priklausomai nuo degiųjų medžiagų cheminės struktūros?
5. Kaip keičiasi $T_{s.už.}$ homologinėje junginių eilėje?
6. Kas tai yra indukcinis periodas?