

УДК: 621.039

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПИРОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Соколов И.П., д.х.н. (ФБУ «НТЦ ЯРБ»)

Определены зависимости температуры самовоспламенения пирофорного материала от размера его частиц, соотношения реагентов, давления в системе.

► **Ключевые слова:** пирофорные материалы, температура самовоспламенения, размер частиц, соотношение реагентов, давление в системе.

PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS OF PYROPHORIC MATERIALS AUTO-IGNITION

Sokolov I., Ph.D. (SEC NRS)

Auto-ignition temperature functions of particles size, relation between reagents, system pressure are suggested.

► **Key words:** pyrophoric material, auto-ignition temperature, particles size, relation between reagents, system pressure.

Согласно [1], обоснование мер по предотвращению пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов объекта ядерного топливного цикла должно быть проведено для пирофорных материалов на основе условий самовоспламенения.

В настоящее время для характеристики пожаровзрывоопасности твердых пирофорных материалов применяют показатели пожаровзрывоопасности, установленные в [2] для пылей.

Применительно к пылям – диспергированным твердым веществам и материалам с размером частиц менее 850 мкм, в [3] приведены методы экспериментального определения:

- группы горючести металлических порошков;
- нижнего концентрационного предела распространения пламени по пылевоздушным смесям;
- температуры самонагрева пылей;
- условий самовозгорания пылей;
- температуры тления пылей;
- минимальной энергии зажигания пылей;
- максимального давления взрыва и скорости нарастания давления при взрыве пылей.

В [3] приведен также метод расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени по пылевоздушным смесям.

При использовании перечисленных методов определения показателей пожаровзрывоопасности пылей в исходных характеристиках образцов должны быть представлены сведения по дисперсному составу частиц. Именно к данному конкретному дисперсному составу относятся определяемые значения показателей, поэтому эти значения нельзя распространить на частицы других размеров. Вместе с тем, самовоспламенение пирофорных материалов в существенной степени зависит от размера их частиц [4,5], что делает необходимым разработку методов расчета значений показателей самовоспламенения в зависимости от изменения размеров частиц.

Однако на пути решения этой задачи встанут многочисленные препятствия. По мнению специалистов, процесс самовоспламенения настолько сложен, что не существует общего теоретического подхода к расчету условий, приводящих к самовоспламенению [6,7]. Отправной точкой для поиска решения этой проблемы могут служить исходные положения широко используемой в настоящее время теории теплового взрыва, созданной Н.Н. Семеновым и развитой Д.А. Франк-Каменецким [8,9].

Согласно этой теории:

- температура самовоспламенения не является физико-химической константой, а зависит от условий теплообмена реакционной системы с окружающей средой;
- скорость химической реакции экспоненциально растет с увеличением температуры, вследствие чего химическая экзотермическая реакция за счет образования нагретых продуктов и повышения температуры реакционной смеси способна самоускоряться;
- самовоспламенение происходит тогда, когда скорость выделения тепла в результате протекания самоускоряющейся химической экзотермической реакции превысит скорость отвода тепла из зоны реакции;
- данным условиям превышения скорости выделения тепла в результате протекания самоускоряющейся химической реакции над скоростью отвода тепла из зоны реакции соответствует определенная температура реакционной системы.

Приведенные положения справедливы и для частного случая самовоспламенения пирофорных материалов, к которым относят твердые материалы в мелкораздробленном состоянии, способные самовоспламениться на воздухе при комнатной температуре [4,5].

Так как при самовоспламенении пирофорных материалов на воздухе при комнатной температуре (и атмосферном давлении) условия теплоотвода из зоны реакции практически одинаковы, то, в соответствии с положениями теории теплового взрыва, можно прийти к выводу: при самовоспламенении пирофорного материала в данных сравнимых условиях теплоотвода из зоны реакции скорость химической экзотермической реакции и соответствующая ей скорость тепловыделения должны иметь постоянные значения, вне зависимости от размера частиц пирофорного материала. Это относится к любому пирофорному материалу.

Скорость гетерогенной реакции между твердыми частицами пирофорного материала и кислородом воздуха при постоянных значениях давления, концентрации кислорода в воздухе, соотношения количеств окислителя и восстановителя можно в сжатом виде представить формулой:

$$V = k_1 S e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где: V – скорость реакции;

k_1 – коэффициент пропорциональности, который при указанных ограничениях и неизменном

механизме взаимодействия можно считать постоянной величиной;

$S = 6n(1/d)$ – удельная поверхность частиц;

n – число частиц;

d – диаметр частиц;

E – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

В соответствии с принятым допущением, при переходе в режим самовоспламенения скорость реакции не зависит от размера частиц:

$$V = k_1 6n(1/d) e^{-E/RT} = k_2(1/d) e^{-E/RT} = k_3, \quad (2)$$

где: T_c – температура самовоспламенения;

k_2, k_3 – постоянные величины.

Из (2) определяется зависимость температуры самовоспламенения от размера частиц пирофорного материала:

$$T_c = k_4 / (k_5 + \ln(1/d)), \quad (3)$$

где: $k_4 = E/R$; $k_5 = \ln(k_2/k_3)$ – постоянные величины.

Для определения значений k_4 и k_5 в формуле (3) требуется знание значений температуры самовоспламенения для частиц двух или более размеров.

Из (3) определяется предельное значение размера частиц материала, при котором проявляются пирофорные свойства (для $T_c = 298$ К).

Соответственно, для пирофорного материала полидисперсного состава формула (3) преобразуется в:

$$T_c = k_4 / (k_5 + \ln(\sum(n_i/d_i))), \quad (4)$$

где: n_i – относительное количество частиц размером d_i .

Данный подход позволяет определить зависимость температуры самовоспламенения и от других параметров: соотношения компонентов, давления в системе.

Так, при изменении давления в реакционной системе формулу (1) можно записать в виде:

$$V = k_1 S e^{-E/RT} C(O_2) = k_1 S e^{-E/RT} k_6 P, \quad (5)$$

где: $C(O_2)$ – концентрация (парциальное давление) кислорода в газовой фазе;

P – давление в системе;

k_6 – постоянная величина.

Из (5) определяется зависимость температуры самовоспламенения от давления в системе:

$$T_c = k_4 / (k_7 + \ln P), \quad (6)$$

где: k_7 – постоянная величина.

Аналогичным способом выводится зависимость температуры самовоспламенения от соотношения количества пирофорного материала и избыточного количества кислорода:

$$T_c = k_4 / (k_8 + \ln(1+\varphi_c+\Delta\varphi_c)), \quad (7)$$

где: φ_c – стехиометрическое соотношение реагентов;

$\Delta\varphi_c$ – избыточное количество пирофорного материала или окислителя;

k_8 – постоянная величина.

В общем виде формулы (3), (6), (7) можно объединить в одну:

$$T_c = k_4 / (k_9 + \ln(1/d) + \ln P + \ln(1+\varphi_c+\Delta\varphi_c)), \quad (8)$$

где: k_9 – постоянная величина.

Анализ формулы (8) показывает, что температура самовоспламенения уменьшается с уменьшением диаметра частиц пирофорного материала, с приближением состава реакционной смеси к стехиометрическому соотношению реагентов, с увеличением давления в системе.

В общем виде описываемая формулой (8) взаимосвязь значений температуры самовоспламенения, соотношения реагентов и диаметра частиц пирофорного материала представлена на рисунке ниже.

Как следует из правого верхнего графика, с увеличением размера частиц температура самовоспламенения пирофорного материала резко увеличивается. Предельный размер частиц пирофорного материала, превышение которого делает его самовоспламенение невозможным, определяется положением вертикальной асимптоты. Предельный минимальный размер частиц пирофорного материала обусловлен переходом вещества в газообразное состояние.

Частицы с диаметром, равным или меньшим значению d_1 (которое близко к предельно возможному значению, определяемому вертикальной асимптотой) при стехиометрическом соотношении реагентов φ_1 способны самовоспламеняться при комнатной температуре T_0 . При этом частицы с меньшим размером могут самовоспламеняться

при температуре ниже комнатной, а с большим размером – при температуре выше комнатной. Соответственно, область самовоспламенения пирофорного материала находится над анализируемой линией.

При избытке реагентов по сравнению со стехиометрическим количеством, которому соответствует на рисунке соотношение реагентов φ_2 , уменьшается область возможного самовоспламенения пирофорного материала; снижается предельное значение диаметра частиц, способных самовоспламениться при комнатной температуре; увеличивается минимально возможная температура самовоспламенения.

Предельное соотношение реагентов, при котором возможно самовоспламенение при комнатной температуре, соответствует на рисунке значению φ_3 . При дальнейшем избытке одного из реагентов самовоспламенение становится возможным только при значениях температуры выше комнатной (T_0).

Полученные зависимости позволяют объяснить различие температур самовоспламенения аэрозвеси и аэрогеля пирофорного материала различием его соотношения с окислителем, соответственно, в объеме газовой фазы и в порах материала.

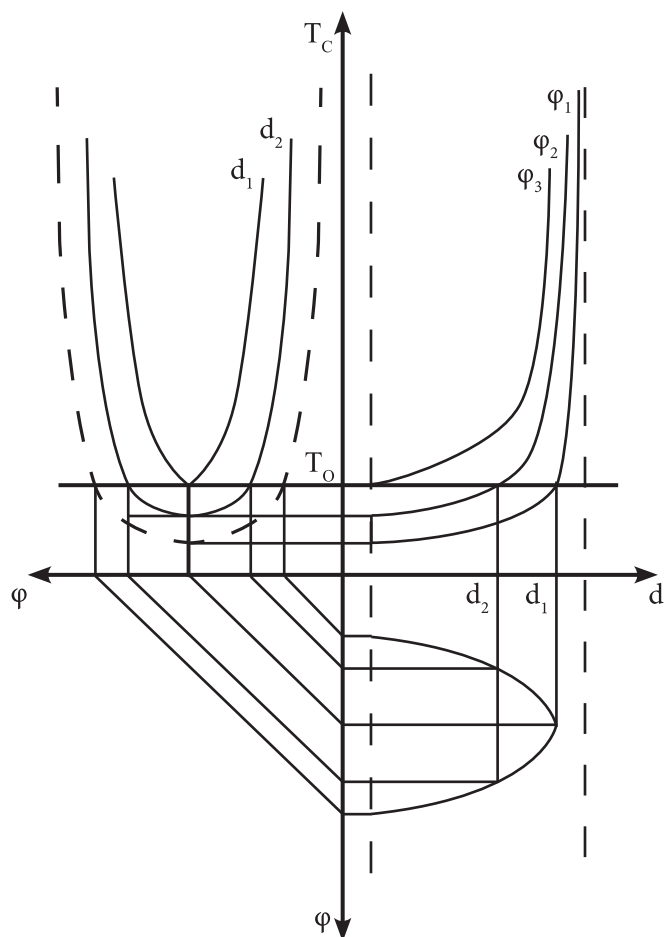
На левом верхнем графике рисунка показаны зависимости температуры самовоспламенения от соотношения реагентов для частиц пирофорного материала с диаметром частиц, близким к предельно большому значению d_1 , с промежуточным значением d_2 и в предельном случае для газообразных реагентов (штриховая линия).

Как следует из данного графика, температура самовоспламенения увеличивается с увеличением избытка каждого реагента, причем область самовоспламенения для пирофорного материала находится внутри области самовоспламенения этого материала в газообразном состоянии. Пересечение кривых на данном графике линиями постоянного значения температуры самовоспламенения позволяет определить значения нижнего и верхнего предела распространения пламени и отметить, что диапазон между этими значениями увеличивается с увеличением температуры (снижается значение нижнего концентрационного предела и увеличивается значение верхнего концентрационного предела).

На нижнем графике рисунка показано, на примере самовоспламенения при комнатной температуре, что концентрационные пределы

самовоспламенения пирофорного материала увеличиваются с уменьшением размера частиц вплоть до значения, которое соответствует газообразному состоянию реагентов. Для размера частиц пирофорного материала, близкого к предельно большому, оба концентрационных предела распространения пламени сближаются и в пределе принимают одно значение. Отсюда следует, что увеличение размера частиц пирофорного материала выполняет функцию, аналогичную функции флегматизатора при использовании газообразных смесей горючего вещества и окислителя.

Таким образом, предложенный подход к определению условий самовоспламенения пирофорных материалов позволяет проводить комплексную оценку их пожаровзрывоопасности при наличии минимально необходимых экспериментальных значений показателей пожаровзрывоопасности.



Зависимости между температурой самовоспламенения пирофорного материала, размером его частиц и соотношением его с окислителем

Выводы

Определены зависимости температуры самовоспламенения пирофорных материалов от диаметра их частиц, давления и соотношения компонентов в реакционной системе.

Показана взаимосвязь значений основных показателей пожаровзрывоопасности: температуры самовоспламенения пирофорных материалов и концентрационных пределов распространения пламени по пылевоздушным смесям.

Показано, что уменьшение размера частиц пирофорного материала приводит к увеличению диапазона концентрационных пределов распространения пламени.

Список литературы

1. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05. М., НТЦ ЯРБ. Ядерная и радиационная безопасность, № 4 (78), 2015.
2. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: федер. закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ.
3. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. ГОСТ 12.1.044-84. М., Издательство стандартов, 1985.
4. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1973.
5. Мельников В.Э. Современная пиротехника. М., Наука, 2014.
6. Бейкер У., Кокс П., Уэстейн П. Взрывные явления. Оценка и последствия. Кн.1. М., Мир, 1986.
7. Шленский О.Ф., Сиренко В.С., Егорова Е.А. Режимы горения материалов. М., Машиностроение, 2011.
8. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.

