

УДК 614.841.22+544.45

І.В. Литвиненко, А.Г. Алексєєв, канд. хім. наук, доцент, Г.І.Єлагін, канд. хім. наук, ст. наук. співавтор.

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛООВОГО САМОЗАЙМАННЯ ПОРОЖНИСТИХ ГОРЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ, ПРОСОЧЕНИХ СПОЛУКАМИ З ПОДВІЙНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ
Повідомлення 3. ІНТЕГРАЛЬНА МОДЕЛЬ БАЛАНСУ ЕНЕРГІЇ ПРИ РОЗВИТКУ ЛАНЦЮГА

Розроблено інтегральну модель теплового балансу другої стадії при самозайманні поролонів і інших горючих матеріалів з великою питомою поверхнею, просочених рослинними маслами і подібними сполуками, які містять групи, здатні до легкого окиснення киснем повітря. Показано, що в цих системах можна визначати кінетичні параметри процесу (константу швидкості реакції при різних температурах, ефективну енергію активації та передекспоненціальний множник) на основі вимірювання залежності температури системи від часу та окремих параметрів цієї системи (йодного числа рідини і питомої теплоємності та питомого коефіцієнту тепловіддачі системи).

Ключові слова: теплове самозаймання, подвійні зв'язки, енергія активації, йодне число, питома теплоємність, питомий коефіцієнт тепловіддачі.

I. Lytvynenko, A. Alekseyev, Cand. of Sc. (Chem.), Sen. Lect., G. Yelagin, Cand. of Sc. (Chem.), Sen. St. Sc.

MODELING OF THERMAL SELF-IGNITION OF A NUMBER OF POROUS COMBUSTIBLE MATERIALS IMPREGNATED WITH SOME COMPOUNDS CONTAINING DOUBLE BONDS Notice 3. **AN INTEGRAL MODEL OF ENERGY BALANCE AT THE SERIES DEVELOPMENT**

An integral model has been developed for the thermal balance of the second stage at self-ignition of foam rubbers and some other combustible materials having large unit surface permeated with vegetable oils and similar compounds containing groups inclined to easy oxidation with atmospheric oxygen. It has been proved that kinetic parameters of the process (reaction rate constant values at various temperatures, effective activation energy, and pre-exponential coefficient) can be determined based on the measuring of the dependency of the system temperature upon time and some parameters of that system (iodine number of the liquid, specific heat capacity, and thermal emission coefficient).

Keywords: thermal self-ignition, double bonds, activation energy, iodine number, specific heat content, specific heat emission coefficient.

Як вказувалося у повідомленнях [1,2], з розширенням використання поролонів збільшується вірогідність застосування їх в системах з рослинними маслами, здатними до теплового самонагрівання та самозаймання. Як правило, подібні явища проходять як типові вільнорадикальні процеси, які можна поділити на три стадії. Починаються вони з виникнення частинок з неспареним електроном (перша стадія процесу) і продовжуються як ланцюг передачі вільної валентності (друга та третя стадії). При цьому на першій стадії зміни маси в системі не відбувається, а енергія поглинається з оточуючого середовища. На другій стадії спостерігаються поглинання кисню з оточуючого середовища і полімеризація за рахунок розкриття подвійних карбон-карбонових зв'язків. Поглинаючи кисень, молекули по місцю розриву подвійних зв'язків утворюють пероксидні і гідрпероксидні сполуки, тобто збільшують свою масу і, отже, масу системи. Полімеризація до зміни маси не призводить. Інша справа – зміна енергії. На відміну від першої стадії, обидва процеси другої - відбуваються з виділенням енергії. За певних умов - наявності достатньої кількості

доступних для окислення кратних зв'язків (тобто достатньо великому йодному числу масла) і достатньо розвиненій поверхні субстрату, в даному випадку поліуретану - енергія, що виділяється, не встигає повністю відводитися в оточуюче середовище, накопичується в системі і розігріває її. Надлишкова енергія починає витрачатися на розрив вже не тільки подвійних карбон-карбонових зв'язків, а і на розрив зв'язків одинарних, як карбон-карбонових, так і карбон-гідрогенових, з утворенням карбон-оксигенових і гідроген-оксигенових зв'язків. Кінцевим результатом цієї третьої стадії є перетворення і молекул масла і молекул субстрату у карбон діоксид та дігідроген оксид, тобто у воду, причому обидва процеси проходять з виділенням енергії. Отже, на третій стадії маса в системі спочатку збільшується (за рахунок поглинання нових порцій кисню), а потім зменшується (за рахунок виділення в оточуюче середовище газоподібних карбон діоксиду і парів води. Виділення ж і накопичення в системі енергії на цій стадії однозначно збільшуються. Таким чином, третя стадія – це вже горіння зі всіма його наслідками. Створення адекватної моделі кожної стадії описаного процесу дозволить розробити обґрунтовані рекомендації з попередження самозаймання за рахунок теплового самонагрівання в системах з горючих пористих субстратів, просочених рослинними маслами, і, зокрема, в системах з просоченим пінополіуретаном.

Інтегральна модель теплового балансу (балансу енергії) на першій стадії процесу теплового самозаймання поролону, просоченого рідинами з подвійними зв'язками, і модель матеріального балансу другої стадії цього процесу були розглянуті нами раніше [1,2]. В першому повідомленні [1] було наведено рівняння залежності швидкості руйнування кратних зв'язків рослинного жиру в системі від різниці температур в системі і в зовнішньому середовищі. Як необхідні константи, рівняння включає показники, які можна визначити експериментальним шляхом: коефіцієнт теплопередачі від середовища до жиру, густину, теплоємність, йодне число жиру, його молекулярну масу і відсотковий вміст в ньому карбону, гідрогену та кисню. В другому повідомленні [2] було наведено рівняння залежності швидкості поглинання кисню від констант швидкостей елементарних реакцій, початкової концентрації подвійних зв'язків та швидкості притоку повітря до поверхні субстрату.

В даній роботі поставлено і вперше вирішено завдання створення математичної моделі балансу енергії другої стадії процесу, яка характеризується ланцюговими реакціями вільних радикалів з молекулами кисню і з подвійними зв'язками нових молекул масла.

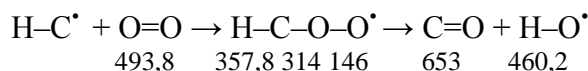
При реакції з киснем утворюється новий вільний радикал, збільшений за масою на групу $-O-O-$, з вільною валентністю на атомі кисню, при полімеризації – теж новий вільний радикал, збільшений за масою на молекулу, яку приєднано до цього радикалу, з вільною валентністю на атомі карбону, який до реакції знаходився у стані sp^2 -гібридизації. Енергія розриву одного з двох оксиген-оксигенових зв'язків складає 291,3 кДж/моль [3]. Енергія розриву одного з двох карбон-карбонових - 160,8 кДж/моль [3]. Отже, в першу наближенні, не враховуючи просторових перешкод для реакції полімеризації і перешкод, пов'язаних з транспортуванням кисню до місця реакції, можна вважати, що вільні радикали, утворені на стадії виникнення ланцюга і на подальшій стадії розвитку ланцюга, на 65 % будуть взаємодіяти з карбон-карбоновими зв'язками сусідньої молекули масла, утворюючи полімерні агломерати, і на 35 % - з киснем повітря, утворюючи гідропероксидні і пероксидні сполуки.

Енергія розриву зв'язків та енергетичний ефект елементарних радикальних реакцій наведена у таблиці 1. Номер елементарної стадії відповідає наведеним у повідомленні [2].

Таблиця 1 – Значення енергій розриву зв'язків та енергетичний ефект елементарних радикальних реакцій

№	Елементарні реакції та енергії зв'язків (E), що змінюються, наведені тільки зв'язки що розриваються, або утворюються	Енергетичний ефект ΔE, кДж/моль
0	$C=C \rightarrow C^{\cdot}-C^{\cdot}$ 423,23 262,3	-160,95
1	$C^{\cdot} + O=O \rightarrow C-O-O^{\cdot}$ 493,8 314 146	-33,3
2	$C^{\cdot} + C=C \rightarrow C-C-C^{\cdot}$ 423,25 262,3 262,3	100,15
3, 6, 7	$O^{\cdot} + C=C \rightarrow O-C-C^{\cdot}$ 423,25 314 262,3	153,05
4, 8, 9	$O^{\cdot} + H-C \rightarrow O-H + C^{\cdot}$ 357,8 460,2	102,4
5	$C-O-O-H \rightarrow C-O^{\cdot} + H-O^{\cdot}$ 146	-146
10	$C^{\cdot} + C^{\cdot} \rightarrow C-C$ 262,3 $C^{\cdot} + O^{\cdot} \rightarrow C-O$ 314 $O^{\cdot} + O^{\cdot} \rightarrow O-O$ 146	262,3 314 146

В умовах довгих ланцюгів елементарні акти ініціювання ланцюгових реакцій (стадія 0) та вироджене розгалуження (стадія 5), так само як і реакції обриву ланцюгу (стадії 10), відбуваються в тисячі разів рідше ніж стадії продовження ланцюгів (стадії 1 – 4, 6 – 9), причому стадія 1 ендотермічна. Для неї більш ймовірно внутрішньо молекулярне перегрупування:



Енергетичний ефект цієї стадії 261,6 кДж/моль

Тепловий ефект елементарних актів продовження ланцюгу 2, 3, 6 та 7, які пов'язані з витратою подвійних карбон-карбонових зв'язків, буде основним; сумарно на моль подвійних карбон-карбонових зв'язків його можна оцінити за співвідношенням стадій (35 / 65):

$$Q = 153,05 \cdot 0,35 + 100,15 \cdot 0,65 = 118,67 \text{ кДж/моль}$$

Для гліцеринтриолеату $(C_{18}H_{31}O_3)C_3H_5O_3$ з трьома подвійними зв'язками максимальна теплота у цих процесах буде $118,67 \cdot 3/884 = 0,40$ кДж/г.

Це тепло виділяється в складній динаміці протікання трьох процесів: виділення теплоти в ланцюговій хімічній реакції, розсіювання теплоти в навколишнє середовище та нагрів реакційної системи. Оскільки концентрацію кисню в середовищі, що оточує систему, можна вважати постійною, швидкість хімічного процесу можна характеризувати моделлю:

$$\frac{dq_{xim}}{d\tau} = Q_{max} \cdot C_{C=C} \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{R \cdot T}}$$

де Q_{max} – максимальна теплота хімічного процесу в системі, кДж;

$C_{C=C}$ – поточна питома концентрація в системі подвійних зв'язків, які ще не прореагували, $C_{C=C} = [C=C]/[C=C]_0$ моль/моль, де $[C=C]$ та $[C=C]_0$ – поточна та вихідна концентрації подвійних зв'язків, моль/л;

Z – передекспоненціальний множник, c^{-1} ;
 $E_{акт}$ – ефективна енергія активації хімічного процесу;
 R – універсальна газова стала;
 T – поточна температура, К.

Оскільки процес самонагрівання відбувається в неізотермічних умовах, з часом змінюється не тільки концентрація реагуючих речовин, а й константа швидкості реакції. Остання зростає із збільшенням температури за рівнянням Ареніуса. В процесі реакції зменшується концентрація подвійних зв'язків, що призводить до зменшення швидкості реакції та збільшується температура, що призводить до протилежної дії – збільшення швидкості реакції.

При підвищенні температури тепло починає розсіюватись в оточуюче середовище за законами теплопередачі. Зміна теплоти за рахунок цього оцінюється:

$$\frac{dq_m}{d\tau} = \alpha' \cdot (T - T_0)$$

де α' – питомий коефіцієнт тепловіддачі системи: $\alpha' = \alpha \cdot S$, де α - коефіцієнт тепловіддачі, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град})$, S – площа поверхні тепловіддачі системи, м^2 ;
 T_0 – температура оточуючого середовища;
 T – поточна температура.

Різниця теплоти, що виділяється, та теплоти, що розсіюється, іде на нагрів системи. Швидкість цього нагріву визначається:

$$C \frac{dT}{d\tau}$$

де C – питома теплоємність системи, $\text{кДж}/\text{град}$.

Всі три складових процесу самонагрівання віднесені для всієї системи, оскільки остання складається, крім порожистого поліуретану та сполуки з подвійними зв'язками, ще й з утримувача зразків.

Загальна модель процесу при цьому буде мати вигляд:

$$C \cdot \frac{dT}{d\tau} = Q_{\max} \cdot C_{C=C} \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{R \cdot T}} - \alpha' \cdot (T - T_0)$$

Параметри системи: питому теплоємність (C) та питомий коефіцієнт тепловіддачі (α') можна визначити експериментально за допомогою електричного нагріву відомої потужності при температурах, на 40-50 градусів менших за температуру самонагрівання. Для максимальної температури нагріву при електричному нагріві та відсутності хімічної реакції можна написати рівняння:

$$C \cdot \frac{dT}{d\tau} = P_{ел} - \alpha' \cdot (T - T_0) = 0$$

де $P_{ел}$ – постійна електрична потужність нагріву, $\text{кДж}/\text{с}$, звідси:

$$\alpha' = \frac{P_{ел}}{T - T_0}$$

Після вимкнення електричного струму температура поступово знижується за диференціальним рівнянням процесу:

$$C \cdot \frac{dT}{d\tau} = -\alpha' \cdot (T - T_0)$$

Після розділення змінних та інтегрування отримуємо:

$$\ln(T - T_0) = -\frac{\alpha'}{C} \cdot \tau$$

де τ – час після відключення електричного нагріву. За кривою зміни температури при відомому питомому коефіцієнту тепловіддачі можна визначити питому теплоємність системи.

Початкову кількість подвійних зв'язків можна визначити хімічним аналізом через йодне число (Й.Ч.), як наведено у повідомленні 1 [1].

Рівняння математичної моделі процесу самонагрівання не можуть бути вирішені аналітично, але можливі окремі рішення для адиабатичного процесу при відсутності відведення тепла:

$$C \cdot \frac{dT}{d\tau} = Q_{\max} \cdot C_{C=C} \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{R \cdot T}}$$

В цьому випадку зміна температури прямо пропорційна зміні концентрації подвійних зв'язків $dT \sim d[C_{C=C}]$, максимальна зміна температури нагріву визначається з виразу $\Delta T_{\max} = Q_{\max}/C$ і диференціальне рівняння набуває вигляд:

$$\frac{dT}{d\tau} = (T_{\max} - T) \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_{акт}}{R \cdot T}}$$

де T_{\max} – максимальна температуру нагріву системи: $T_{\max} = T_0 + \Delta T_{\max}$.

Після розділення змінних та інтегрування отримуємо рішення в спеціальних функціях:

$$\int_{T_0}^T e^{\frac{E_{акт}}{R \cdot T}} \frac{dT}{(T_{\max} - T)} = Z \cdot \tau$$

$$\left(-Ei \left(1, \frac{-1}{T} \cdot \frac{E_{акт}}{R} \right) \right) + e^{\frac{E_{акт}}{T_{\max} \cdot R}} \cdot Ei \left[1, \left| -E_{акт} \right| \cdot \frac{T_{\max} - T}{R \cdot T \cdot T_{\max}} \right] + Ei \left(1, \frac{-1}{T_0} \cdot \frac{E_{акт}}{R} \right) - e^{\frac{E_{акт}}{T_{\max} \cdot R}} \cdot Ei \left[1, \left| -E_{акт} \right| \cdot \frac{T_{\max} - T_0}{T_0 \cdot R \cdot T_{\max}} \right] = Z \cdot \tau$$

де $Ei(x, y)$ – спеціальна інтегральна експоненціальна функція.

Видно, що, навіть при відсутності обміну тепла з оточуючим середовищем, аналітичне рішення достатньо складне для аналізу.

Однак створена модель використана для визначення кінетичних показників (константи швидкості при різних температурах - $k_{\text{еф}}$, ефективної енергії активації - $E_{\text{акт}}$ та передекспоненціального множника - Z) екзотермічної реакції, що призводить до збільшення температури.

З цією метою попередньо вимірюємо параметри системи: йодне число (ЙЧ), питому теплоємність (C) та питомий коефіцієнт тепловіддачі (α'). З використанням йодного числа визначаємо максимальну теплоту хімічного процесу в системі (Q_{\max}). Згладжені результати вимірювання температури можна заповнити у вигляді таблиці: $\tau_n - T_n$. Де τ_n – час після закінчення n -го виміру, а T_n – температура в градусах Кельвіна.

Послідовно числовими методами можна визначити для кожного інтервалу часу:

- середню температуру за n -й інтервал часу:
 $T_c = (T_n + T_{n-1}) / 2$;
- теплоту, що витрачена на нагрів системи за n -й інтервал часу:
 $q_{\text{нар}}(n) = (T_n - T_{n-1}) \cdot C$;
- теплоту, розсіяну оточуючим середовищем за n -й інтервал часу:
 $q_m(n) = (T_c - T_0) \cdot \alpha' \cdot (\tau_n - \tau_{n-1})$;

- теплоту, виділену за рахунок хімічної реакції за n-й інтервал часу:
 $q_{\text{хім}}(n) = q_{\text{нар}}(n) + q_{\text{м}}(n);$
- теплоту, виділену за рахунок хімічної реакції за весь час від початку до n-го інтервалу часу: $Q_{\text{хім}}(n) = \sum q_{\text{хім}}(n);$
- ступінь протікання хімічної реакції за n-й інтервал часу:
 $\Delta x(n) = q_{\text{хім}}(n) / Q_{\text{макс}}.$
- ступінь завершення хімічної реакції на n-й інтервал часу:
 $x(n) = Q_{\text{хім}}(n) / Q_{\text{макс}}.$
- ефективну константу швидкості при температурі T_c :
 $k_{\text{еф}}(T_c) = \Delta x(n) / [(1 - x(n)) \cdot (\tau_n - \tau_{n-1})].$

Визначивши залежність ефективної константи швидкості від температури за рівнянням Ареніуса, можна відомими методами визначити ефективну енергію активації - $E_{\text{акт}}$ та передекспоненціальний множник - Z .

Слід зауважити, що, згідно моделі, після виділення певної кількості теплоти підвищення температури припиняється, а в експериментальних даних збільшення температури продовжується до самозаймання. Причиною може бути розігрів системи за рахунок інших хімічних процесів з більшою енергією активації, таких як окислення. Внаслідок великої енергії активації при температурах, які достатні для початку самонагрівання шляхом розкриття подвійних зв'язків, ступінь їх протікання незначна, але при збільшенні температури на 20-40 градусів їх швидкість суттєво збільшується. Тому модель може бути уточнена з урахуванням двох екзотермічних процесів:

$$C \cdot \frac{dT}{d\tau} = Q_1^{\text{макс}} \cdot C_{C=C} \cdot Z_1 \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}(1)}{RT}} + Q_2^{\text{макс}} \cdot C_{C-H} \cdot Z_2 \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}(2)}{RT}} - \alpha \cdot (T - T_0)$$

$Q_1^{\text{макс}}, Q_2^{\text{макс}}$ - максимальні теплоти хімічних процесів в системі: розкриття подвійних зв'язків та окислення C-H зв'язків, кДж;

Z_1, Z_2 - передекспоненціальні множники першого та другого процесу, с^{-1} ;

$E_{\text{акт}}(1), E_{\text{акт}}(2)$, - ефективні енергії активації першого та другого процесу, кДж/моль.

Таким чином, створена модель процесу виникнення горіння за рахунок теплового самонагрівання в системах з горючого субстрату, просоченого рідинами з подвійними зв'язками, дає можливість на основі вимірювання залежності температури системи від часу та окремих параметрів цієї системи (йодного числа рідини і питомої теплоємності та питомого коефіцієнту тепловіддачі системи) визначати кінетичні показники екзотермічної реакції (константу швидкості за різних температур - $k_{\text{еф}}$, ефективну енергію активації - $E_{\text{акт}}$ та передекспоненціальний множник - Z), яка призводить до підвищення в системі температури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Єлагін Г.І., Алексєєв А.Г., Литвиненко І.В. Моделювання теплового самозаймання порожнистих горючих матеріалів, просочених сполуками з подвійними зв'язками. Повідомлення 1. Інтегральна модель балансу енергії при виникненні ланцюга. Науковий вісник УкрНДПБ, 2010 р, №1 (21), С. 140-145.
2. Литвиненко І.В., Алексєєв А.Г., Єлагін Г.І. Моделювання теплового самозаймання порожнистих горючих матеріалів, просочених сполуками з подвійними зв'язками. Повідомлення 2. Інтегральна модель матеріального балансу при розвитку ланцюга. Науковий вісник УкрНДПБ, № 1 (23), 2011 р., С. 167 – 171.
3. Справочник химика. – М.: Госхимиздат, т.1, 1963. – 1071 с.