

## Gorenje in dinamika požarov

10. predavanje

---

---

---

---

---

---

### Vsebina

Kemijsko ravnotežje

Nepopolno gorenje (saje, CO)

---

---

---

---

---

---

### Kemijsko ravnotežje

izračunana  $T_{ap}$  je previsoka, če ne upoštevamo disociacije

$H_2O$  in  $CO_2$  pri visoki  $T$  disociirata, nastanejo še:

$CO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $\cdot OH$  in  $NO$

sestavo produktov pri določeni  $T$  lahko izračunamo s pomočjo

KEMIJSKEGA RAVNOTEŽJA

---

---

---

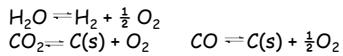
---

---

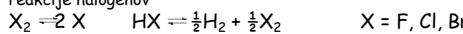
---

## Ravnotežne reakcije v plamenu

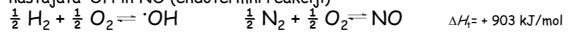
pri visoko  $T$  v plamenu potekajo endotermne reakcije - disociacija molekul



reakcije halogenov



nastajata  $\cdot\text{OH}$  in  $\text{NO}$  (endotermni reakciji)



snovi so v plinastem stanju

## Kemijsko ravnotežje

za splošno obojestrveno, homogeno reakcijo



je konstanta ravnotežja

$$K_p = \frac{(P_c)^c \cdot (P_d)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad P_c \text{- parcialni tlak plina C [atm]}$$

$$K_p = f(T)$$

je brez enot

## Kemijsko ravnotežje

v realnem sistemu je hkrati veliko različnih snovi, veliko ravnotežij, določitev koncentracije in temperature je zapleteno

veliko neznank = veliko enačb  
računalniški modeli ali

poenostavitev  
produkti gorenja C-H-O spojin v zraku (revna zmes) so:

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \cdot\text{OH}, \text{H}, \text{O}$  in  $\text{NO}$

bogata zmes še C in drugi plini  
spobine s Cl  $\text{HCl}, \text{Cl}_2, \text{Cl}$   
spobine s S  $\text{SO}_2, \text{SO}_3$

## Kemijsko ravnotežje

$T(K)$  pri kateri disociira določen delež čistega plina,  $P = 1 \text{ atm}$

delež	$CO_2$	$H_2O$	$H_2$	$O_2$	$N_2$
0,001	1600	1700	2050	2200	4000
0,01	1950	2100	2450	2600	-
0,1	2400	2700	2900	3200	-
0,4	2950	3200	3350	3700	-

---



---



---



---



---



---



---

## Vpliv na kemijsko ravnotežje - Le Chatelier

vpliv zunanjje spremembe na ravnotežje ocenimo  
KVALITATIVNO

sistem se odzove tako, da absorbira vpliv spremembe  
pri konstantni temperaturi se  $K_p$  ne spremeni!!

---



---



---



---



---



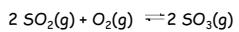
---



---

## Vpliv množine snovi na kemijsko ravnotežje

sprememba množine reaktantov ali produktov



$$K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 \cdot (P_{O_2})}$$

povečanje ene koncentracije - spremembe vseh koncentracij in  
potek reakcije v določeno smer, da se ponovno vzpostavi ravnotežje

povečanje  $n$ (reaktantov) - nastane več produktov

povečanje  $n$ (produktov) - produkti razpadajo,  $n$ (reaktantov) se poveča  
zmanjšanje  $n$ (produktov) - zmanjšanje  $n$ (reaktantov) - zreagirajo

---



---



---



---



---



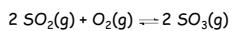
---



---

## Vpliv tlaka na kemijsko ravnotežje

sprememba tlaka ali prostornine



$$K_p \text{ se ne spremeni!!} \quad K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 \cdot (P_{\text{O}_2})}$$

povečanje tlaka (zmanjšanje prostornine) - več produktov  
zmanjšanje tlaka (povečanje prostornine) - več reaktantov

---



---



---



---



---



---

## Vpliv tlaka na kemijsko ravnotežje

sprememba tlaka ali prostornine

splošno

če se prostornina ravnotežne zmesi zmanjša,  
reakcija poteče v smer nastanka manjše množine plinov,

če se prostornina ravnotežne zmesi poveča,  
reakcija poteče v smer nastanka večje množine plinov

---



---



---



---



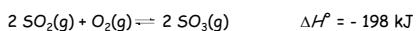
---



---

## Vpliv temperature na kemijsko ravnotežje

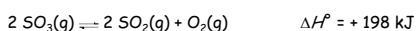
Ob zvišanju temperature bo potekla tista reakcija, pri kateri se dovedena toplota porabi, tj. endotermna reakcija.



$$K_p \text{ se spremeni!!} \quad K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 \cdot (P_{\text{O}_2})}$$

eksotermna reakcija poteče, če se  $T$  zniža

povišanje  $T$ - poteče endotermna reakcija:




---



---



---



---



---



---

## Produkti pri gorenju

Kateri produkti nastanejo pri gorenju, je odvisno od:  
sestave goriva (organske snovi, kovine, ...) in  
pogojev gorenja (revna oz. bogata zmes gori s plameni, tlenje)

Ekvivalentno razmerje ( $\phi$ ) je merilo za razmerje med gorivom in  
kisikom oz. zrakom.

$$\text{revna zmes (ang. overventilated ali well-ventilated)} \quad \phi = \frac{r}{\frac{m_{zrak}}{m_{gorivo}}} < 1$$

$$\text{bogata zmes (ang. underventilated ali ventilation-controlled)} \quad \phi > 1$$

## Nepopolno gorenje - produkti

v požaru je popolno gorenje redko  
nepopolno gorenje ogljikovodikov daje več različnih produktov

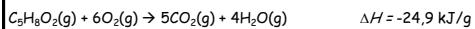
$CO$ , saje ( $C$  ali  $(C_8H)_n$ ), ogljikovodiki

pri nepopolnem gorenju se sprosti manj toplote  
kot pri popolnem gorenju

## Nepopolno gorenje - primer

gorenje PMMA (polimetilmetakrilat)

POPOLNO GORENJE  $\chi = 1$



NEPOPOLNO GORENJE

	$\Delta H / [\text{kJ/g}]$	$\chi$
$C_5H_8O_2(g) + 5,5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(g) + CO(g)$	-22,1	0,89
$C_5H_8O_2(g) + 4,5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g) + CO(g) + C(s)$	-18,2	0,73
$C_5H_8O_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g) + CO(g) + C(s) + 0,5C_2H_4(g)$	-11,5	0,43

## Saje

-če gori vodik, saj nill!

-ogljik se do 4000 K ne tali - saje so trdni delci C(s) oz.  $(C_6H)_n$  ( $D \sim 10^{-7} - 10^{-8}$  m)

-nastajajo predvsem v difuzijskem plamenu,  
manj v predhodno premešanem

-več saj, več sevanja plamena, saje vplivajo na  $\dot{Q}$   
(80% sevanja topote zaradi saj, 20% vroči plini ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ))

-več saj, nižja  $T$  plamena

-saje so glavni vir dima

-rumena barva plamena zaradi sevanja saj (delcev ogljika)

---



---



---



---



---



---

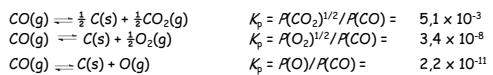


---

## Saje

$r(C)/r(O) < 1$  SAJE ali CO ?

saje lahko nastajajo iz CO pri 2000 K v treh reakcijah:



ravnotežja so pomaknjena proti CO, v ravnotežni reakciji nastane zelo malo C(s)  
največ saj nastane po prvi reakciji  
v prisotnosti  $CO_2$ ,  $O_2$  (produkti), se ravnotežje pomakne proti CO

$r(C)/r(O) < 1$  prevladoju CO

---



---



---



---



---



---



---

## Saje

V sistemu z malo ali nič kisika je količina saj odvisna od  $P(H_2)$



$C_2H_2$  razпадa, nastane vodik in saje, ko je sistem v ravnotežju, se saje ne tvorijo več!!!

če je  $P(H_2) > 13,9 P(C_2H_2)$  se saje ne tvorijo, nastaja acetilen

---



---



---



---



---



---



---

## Nastanek CO in $CO_2$

vsaj 2/3 žrtev v požaru umre zaradi dima  
največkrat je vzrok zastrupitev s CO  
zelo pomembno je, da ocenimo koliko CO nastane pri gorenju

več CO nastane pri nepopolnem gorenju (bogata mešanica)

Izračunamo lahko dobitek produktov gorenja, y

$$y_i = \frac{m_i}{m_f} \quad m_i = \text{masa produkta } i; m_f = \text{masa plinastega goriva}$$

---



---



---



---



---



---



---

## Nastanek CO in $CO_2$ - teoretično

Teoretični največji dobitek

$\gamma_{\max,CO_2}$  ves ogljik se pretvori v  $CO_2$  (realno v revni mešanici)  
 $\gamma_{\max,CO}$  ves ogljik se pretvori v CO (nerealistično, a uporabno pri izračunu koncentracij)

Dobitek produktov gorenja, y je odvisen od količine razpoložljivega kisika.

Revna mešanica

$\gamma_{CO_2} \approx \gamma_{\max,CO_2}$  konstantno, učinkovitost gorenja ni 100%! ( $\gamma_{CO_2} / \gamma_{\max,CO_2} < 1$ )

Bogata mešanica - odvisno od razmerja gorivo - kisik

$\gamma_{CO_2} < \gamma_{\max,CO_2}$

---



---



---



---



---



---



---

## Nastanek CO in $CO_2$ - meritev

izmerimo lahko dobitek produktov gorenja, če je dostop kisika neoviran,  $y_{i,o}$

Revna mešanica  
 $\gamma_{\max,CO_2} \approx \gamma_{CO_2,o}$  učinkovitost gorenja ni 100%  
 $\gamma_{\max,CO} \gg \gamma_{CO,o}$

Rezultati meritev so v literaturi.

---



---



---



---



---



---



---

## Produkti pri gorenju različnih goriv

Gorenje - difuzijski plamen

Fuels	revna zmes						bogata zmes					
	Well-ventilated (WV) fires ( $\phi < 1$ )						Ventilation-controlled (VC) fires ( $\phi > 1$ )					
	$\gamma_{CO}$ (g/g)	$\gamma_{CO_2}$ (g/g)	$\gamma_s$ (g/g)	$\Delta_{H_{ad}}$ (kJ/g)	$\Delta_H$ (kJ/g)	$D_m$ (m <sup>2</sup> /g)	$\gamma_{H_2O}$ (g/g)	$\gamma_{CO}$ (g/g)	$\gamma_s$ (g/g)	$\Delta_{H_{ad}}$ (kJ/g)	$\Delta_H$ (kJ/g)	$D_m$ (m <sup>2</sup> /g)
Propane	2.85	0.005	0.024	44	46.4	0.16	NA	0.23	0.011	—	—	—
Acetylene	2.6	0.042	0.006	37	48.2	0.32	NA	—	—	—	—	—
Ethanol (ethyl alcohol)	1.77	0.001	0.008	26	26.8	NA	NA	0.22	0.0098	—	—	—
Heptane	2.85	0.01	0.037	41	44.6	0.19	NA	—	—	—	—	—
Polystyrene	2.3	0.06	0.16	27	39.2	0.34	NA	—	—	—	—	—
Nylon	2.06	0.038	0.075	27	30.8	0.23	NA	—	—	—	—	—
Polyurethane (flexible) PU	1.5	0.031	0.23	19	27.2	0.33	NA	—	—	—	—	—
Poly(methyl methacrylate)	2.1	0.01	0.022	24	25.2	0.109	NA	0.19	0.032	—	—	—
Wood	1.33	0.005	0.015	12	17.7	0.037	NA	0.14	0.0024	—	—	—
Polyvinyl chloride (PVC)	0.46	0.063	0.14	5.4	16.4	0.40	0.5	0.4	—	—	—	—

Notes: NA = not applicable; — = not measured.

Source: From Tewarson, A., "Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires," *SPE Handbook of Fire Protection*.

## Nastanek saj in vidljivost

Od količine saj, ki med gorenjem nastanejo, je odvisna vidljivost, ki je obratnosorazmerna z  $D_m$

$$D_m = \alpha \gamma_s$$

$D_m$  optična masna gostota [m<sup>2</sup>/g]  
 $\alpha$  optična gostota delcev aerosola [m<sup>2</sup>/g]  
(ni konstantno  $a = f(\gamma_s)$ )  
1,9 m<sup>2</sup>/g – gorenje brez plama; 3,3 m<sup>2</sup>/g gorenje s plamom  
 $\gamma_s$  dobitek saj

## Vprašanja

Kako je definirana ravnotežna konstanta  $K_p$  za splošno reakcijo?  
Od česa je  $K_p$  odvisen?

Kako vpliva na ravnotežje zunanjia spremembra (množina snovi, tlak, prostornina, temperatura)?

Katere ravnotežne reakcije so pomembne pri višjih temperaturah v plamu?

Kaj so saje? Pri katerih pogojih nastajajo? Kako nastanek saj vpliva na gorenje in temperaturo plama?

Razložite povezavo med dobitki CO<sub>2</sub>, CO in saj ( $\gamma_{CO_2}$ ,  $\gamma_{CO}$  in  $\gamma_s$ ) ter učinkovitostjo gorenja. Razložite povezavo med vidljivostjo in  $\gamma_s$ .

Računske naloge s  $K_p$ .