

Vsebina 9. predavanja

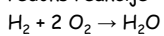
Snovne spremembe

Mehanizem gorenja

Retardanti - zaviralci gorenja

Snovne spremembe pri gorenju - redoks reakcije

redoks reakcije

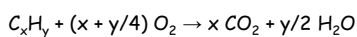


O_2 - oksidant $2 \text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}$ redukcija

H_2 - reducent $4 \text{H} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ oksidacija

Snovne spremembe pri gorenju ogljikovodikov

popolno gorenje



če je razpoložljiva količina O_2

$n(\text{O}_2) > (x + y/4)$ prebitek kisika revna mešanica

$n(\text{O}_2) < (x + y/4)$ prebitek goriva bogata mešanica
 produkti gorenja so: CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C , C_xH_y

Snovne spremembe pri gorenju

velja zakon o ohranitvi mase

1kg goriva + r kg zraka \rightarrow (1+r) kg produktov

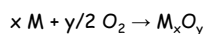
r - stehiometrična masa zraka v kg

r se uporablja v enačbah za izračune npr. hitrosti sproščanja toplote

$$\Phi = \frac{r}{\frac{m_{\text{zrak}}}{m_{\text{gorivo}}}}$$

$\phi < 1$ - revna zmes $\phi > 1$ - bogata zmes

Snovne spremembe pri gorenju kovin



Pri izbiri detektorjev gorenja moramo upoštevati, da ne nastajajo CO_2 , CO , H_2O .

Pri gorenju nastaja več ali manj dima.

Nekatere kovine se med gorenjem talijo, talina steče (npr. Na)

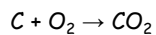
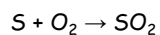
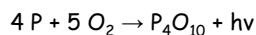
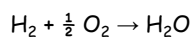
Oksidacija poteka v O_2 , v nekaterih primerih tudi Cl_2 , H_2O , CO_2 !

Gorenje s plamenom (kovine z nizkim vreliščem) - hitro (Na, K, Ca, Mg, Li, ...)
ali samo žarjenje (kovine z visokim vreliščem) - počasneje (Fe, Ti, ...)

Temperatura plamena pri gorenju kovin je večinoma višja kot pri gorenju tekočin.

Snovne spremembe pri gorenju nekovin

primeri:



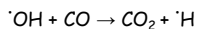
Mehanizem gorenja - prosti radikali

Kemijska reakcija v plinasti fazi poteka zaradi trkov prostih atomov in prostih radikalov.

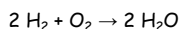
Radikali so visokoreaktivni fragmenti molekul (npr. v plamenu). So delci z neparnim številom valenčnih elektronov.

$\cdot\text{CH}_3$ metilni radikal $\cdot\text{OH}$ hidroksilni radikal

hidroksilni radikal tudi v atmosferi (fotokemijska reakcija)
radikalska reakcija je tudi oksidacija CO



Mehanizem gorenja - vodik



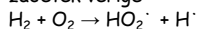
dejansko potekajo reakcije med radikali, prostimi atomi in molekulami

od poteka reakcije je odvisno, če zmes gori ali eksplodira

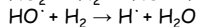
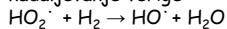
pomembno je odvajanje sproščene toplote in potek radikalskih reakcij

Mehanizem gorenja - vodik

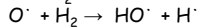
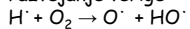
začetek verige



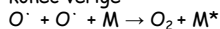
nadaljevanje verige



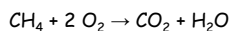
razvejanje verige



konec verige

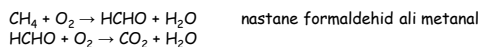


Gorenje metana



popolno gorenje - začetno in končno stanje

predstavitve reakcije v dveh korakih



oksidacija poteka kot verižna radikalska reakcija

najpomembnejša radikala sta
 $\cdot\text{CH}_3$ metilni radikal $\cdot\text{OH}$ hidroksilni radikal

Mehanizem gorenja v plinasti fazi CH_4

$\text{CH}_4 + \text{M} = \cdot\text{CH}_3 + \text{H} \cdot + \text{M}$	a
$\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} = \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	b
$\text{CH}_4 + \text{H} \cdot = \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2$	c
$\text{CH}_4 + \cdot\text{O} = \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{OH}$	d
$\text{O}_2 + \text{H} \cdot = \cdot\text{O} + \cdot\text{OH}$	e
$\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	f
$\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{O} = \cdot\text{CHO} + \cdot\text{OH}$	g
$\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} = \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	h
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \cdot = \cdot\text{CHO} + \text{H}_2$	i
$\text{H}_2 + \cdot\text{O} = \text{H} \cdot + \cdot\text{OH}$	j
$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} = \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	k
$\cdot\text{CHO} + \cdot\text{O} = \text{CO} + \cdot\text{OH}$	l
$\cdot\text{CHO} + \cdot\text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	m
$\cdot\text{CHO} + \text{H} \cdot = \text{CO} + \text{H}_2$	n
$\text{CO} + \cdot\text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H} \cdot$	o
$\text{H} \cdot + \cdot\text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	p
$\text{H} \cdot + \text{H} \cdot + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	q
$\text{H} \cdot + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	r

Mehanizem gorenja v plinasti fazi CH_4

koncentracija radikalov je stalno visoka, ker sproti nastajajo metil v reakcijah a - d

hitrost oksidacije metana - poraba metana v reakcijah b - d

$$-d[\text{CH}_4]/dt = k_b[\text{CH}_4][\cdot\text{OH}] + k_c[\text{CH}_4][\text{H} \cdot] + k_d[\text{CH}_4][\cdot\text{O}] =$$

$$-d[\text{CH}_4]/dt = (k_b[\cdot\text{OH}] + k_c[\text{H} \cdot] + k_d[\cdot\text{O}]) [\text{CH}_4]$$

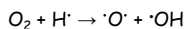
hitrost oksidacije metana je sorazmerna koncentraciji prostih atomov in radikalov

Mehanizem gorenja v plinasti fazi CH₄

koncentracija prostih atomov in radikalov je odvisna od

začetne reakcije *a*
zaključka verižnih reakcij *m, n, p, q*

prosti vodikov atom je najpomembnejši reaktivni delec, ker koncentracija radikalov zelo naraste, če intenzivno poteka reakcija razvejanja verige *e*



prosti kisikov atom sodeluje pri nastanku novih radikalov *d, g, j*

Mehanizem gorenja v plinasti fazi CH₄

metanal in CO
vedno intermedijata pri gorenju metana

metanal nastaja iz metila *v reakciji f*
CO nastaja iz metanala *v reakcijah g - i in l - n*

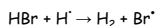
CO₂ nastane le iz CO *v reakciji o*

CO in metanal sta lahko prisotna med produkti gorenja kljub prebitku kisika, če se plamen ohladi, preden se oksidirata

Mehanizem gorenja v plinasti fazi CH₄

inhibicija oksidacije v plinasti fazi

delci, ki reagirajo s prostim vodikom in tvorijo manj reaktivne radikale ali molekule (HBr in HCl v plamenih)



snovi, ki vsebujejo halogene se uporabljajo kot retardanti (zaviralci gorenja) ali gasila (haloni)

Mehanizem gorenja etana

Poteče več sto različnih radikalnih reakcij, najpomembnejše so:

iz etilnega radikala nastane peroksidni radikal $C_2H_5 \cdot + O_2 \rightarrow C_2H_5OO \cdot$

in peroksid $C_2H_5OO \cdot + HR \rightarrow C_2H_5OOH + \cdot R$

nastanek etoksidnega in hidroksilnega radikala $C_2H_5OOH \rightarrow C_2H_5O \cdot + \cdot OH$

cepitev C-C vezi poteže pri razpadu etoksidnega radikala v metanal in metilni radikal
 $C_2H_5O \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + \underline{CH_2O}$

Pri nepopolnem gorenju nastajajo: predvsem CO, metanal,
 v manjši meri etanal, metan, metanol in etanol

Pri $T = 600-900^\circ C$ nastane pri nepopolnem gorenju še eten:

$C_2H_5 \cdot + O_2 \rightarrow \underline{C_2H_4} + \cdot OOH$

Retardanti

ali zaviralci gorenja, so snovi, ki zmanjšajo gorljivost snovi ali upočasniyo razvoj požara.

To so spojine, ki vsebujejo

- fosfor (delujejo v trdni fazi, prispevajo k pooglenitvi organskih snovi)
- halogene (delujejo v plinasti fazi, predvsem Br in Cl)
- anorganske spojine (delujejo v trdni ali plinasti fazi, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$)
- bor oz. borati

Delovanje retardantov

Več mehanizmov:

- ohlajanje snovi zaradi endotermnega razpada retardanta
- nastanek zaščitne plasti (pooglenitev), ki oteži vžig, zmanjša se sproščanje vnetljivih plinov med termičnim razpadom in prenos toplote iz plamena na gorljivo snov
- nastanek atomov halogena (predvsem Br), ki reagirajo z reaktivnimi radikali zniža se koncentracija $\cdot OH$, $\cdot H$
- razredčenje radikalov v plamenu zaradi sproščanja H_2O in CO_2

Največkrat gre za kombinirano delovanje.

Bromirani zaviralci gorenja

Med segrevanjem snovi se pri $T < T_{\text{žig}}$ v plinasto fazo sprošča brom.

Atomi Br reagirajo z radikali, zniža se koncentracija reaktivnih radikalov.

Pospešijo pooglenitev polimera, pri termičnem razpadu polimera nastane manj gorljivih plinov.

Dodatek Sb_2O_3 ali ZnO izboljša delovanje bromiranih retardantov.

Sb_2O_3 katalizira razpad bromiranih spojin, s halogeni reagira, nastaja antimonov bromid, ki reagira z reaktivnimi radikali ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$).

Zaviralci gorenja s fosforjem

organske in anorganske spojine

estri fosforjeve kisline, amonijevi polifosfati

Delujejo v trdni fazi

Med segrevanjem nastaja polimerna oblika fosforjeve kisline, ki povzroča pooglenitev organske snovi. Nastaja steklasta zaščitna plast, piroliza se upočasni, zmanjša se sproščanje gorljivih plinov.

Pooglenitev ovira

- izhajanje gorljivih plinov, ki nastajajo zaradi pirolize,
- segrevanje materiala zaradi sevanja iz plamena.

Anorganski zaviralci gorenja

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, borati, stanati (SnO_2)

So manj učinkoviti, potrebne so večje koncentracije, večinoma se uporabljajo v kombinaciji z drugimi zaviralci gorenja.

Delovanje:

- ohlajanje snovi zaradi endotermnega razpada retardanta,
- nastanek negorljive zaščitne plasti na površini materiala
- razredčenje radikalov v plamenu zaradi sproščanja H_2O in CO_2

Uporaba retardantov

Modifikacija sintetičnih in naravnih organskih snovi

polimeri, ki se uporabljajo v

elektroniki - računalniki, ohišja in komponente, kabli

gradbeništvu - toplotna izolacija, les

notranji opremljeni - poliuretanska pena, sedeži, ležišča, preproge, tekstil (zavese)

Intumiscenčni premazi



Jekleni nosilci so zaščiteni z intumiscenčnim premazom, ki pri visoki T nabrekne.

Intumiscenčni premazi zavirajo gorenje lesa in polimernih materialov ali segrevanje jeklenih nosilcev pri visoki T v požaru.

Sestavljajo jih različne snovi, ki med razpadom tvorijo:

- velike količine negorljivih plinov N_2 , CO_2
- vezivo, ki se tali in tvori gosto tekočino, ta se v prisotnosti plinov spremeni v peno
- organske spojine (vir ogljika) in vir kisline (fosforjeve, borave, žveplove), ki omogoča pooglenitev.

Vprašanja

Kaj so produkti gorenja kovin, nekovin (S, P) in organskih snovi?
Kaj je značilno za gornje kovin?

Razložite osnovne principe mehanizma gorenja vodika, metana in etana v plinasti fazi.

Kateri so najpomembnejši intermedijati (vmesni produkti)?

Razložite pomen prostih vodikovih atomov za potek gorenja.

Zakaj lahko nastane pri gorenju metana CO in metanal kljub zadostni količini kisika?

Kaj so retardanti (zaviralci gorenja)? Kako delujejo?

Kako jih delimo glede na sestavo?
