

5. TEORIA ZAPŁONU

Proces zapłonu poprzedza właściwe spalanie. Istotą tego procesu w stadium początkowym jest powolne utlenianie paliwa, czemu towarzyszy wywiązywanie się ciepła i stałe podwyższanie temperatury reagentów.

Jednocześnie ze wzrostem temperatury rośnie szybkość reakcji, aż w pewnej chwili osiągnie ona wartość charakterystyczną dla wybuchu, co zewnętrznie się pojawia w postaci płomienia.

Zapłon można urzeczywistnić dwoma sposobami. Pierwszy sposób polega na równomiernym ogrzewaniu palnej mieszanki (np. przez adiabatyczne sprężanie) do takiej temperatury, w której się ona zapala, bez działania bodźca zewnętrznego jednocześnie w całej masie. Ten rodzaj zapłonu nazywa się *s a m o z a p ł o n e m*.

Drugi sposób polega na zapaleniu zimnej mieszanki tylko w bardzo ograniczonej przestrzeni (jakimś źródłem ciepła o wysokiej temperaturze np. gorącą ścianką lub iskrą elektryczną), wokół której powstaje czoło płomienia przemieszczające się następnie już samoczynnie, na cały pozostały obszar zajęty przez mieszaninę. Ten rodzaj zapłonu nazywa się *z a p ł o n e m w y m u s z o n y m*.

5.1. Uwagi o przebiegu reakcji chemicznych

Równanie chemiczne w postaci stechiometrycznej wskazuje, w jakich ilościach biorą udział w reakcji poszczególne substancje. Tylko w stosunkowo nielicznych przypadkach zdarza się, że rzeczywisty przebieg reakcji jest taki, jak wskazuje na to równanie. Różnice między ujęciem stechiometrycznym procesu, a jego rzeczywistym przebiegiem są wywołane względami energetycznymi. Zjawiska w naturze dążą do określonego celu kosztem najmniejszej ilości energii, co nie zawsze odpowiada schematowi, który jest najłatwiej zapisać.

Cząsteczki i atomy reagują tylko w czasie zderzeń. W chwili zderzenia tworzą się związki pośrednie, tzw. kompleksy, które następnie dysocjują na ostateczne produkty reakcji. Istnieją dwie teorie, które odmiennie ujmują zagadnienie mechanizmu procesów chemicznych:

1) teoria zderzeń, opierająca się na kinetycznej teorii gazów i mechanice statystycznej,

2) teoria kompleksu aktywnego, zwana również teorią stanu przejściowego lub teorią absolutnej szybkości reakcji, której podstawę stanowi teoria atomistyczna i mechanika kwantowa.

W teorii zderzeń uwaga jest skupiona na zagadnieniu częstości zderzeń cząstek i energii aktywacji reakcji. Częstość zderzeń jest proporcjonalna do iloczynu stężeń reagentów, lub do kwadratu ciśnienia układu gazowego gdy w reakcji biorą udział dwa rodzaje cząsteczek oraz do pierwiastka kwadratowego temperatury bezwzględnej. Choć liczba zderzeń jest duża (rzędu $10^{28} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$), to tylko niewielka ich część jest skuteczna, gdyż reakcji po zderzeniu ulegają jedynie cząstki o energii większej od energii aktywacji, a te stanowią zawsze mały ułamek całości układu.

Przyspieszające reakcję działanie katalizatorów polega na zmniejszeniu energii aktywacji, a przez to na zwiększeniu liczby skutecznych zderzeń.

Teoria absolutnej szybkości reakcji zajmuje się charakterem i własnościami energetycznymi kompleksu, tj. krótkotrwałego związku powstałego z cząstek biorących udział w procesie, który tworzy się w chwili zderzenia reagentów, a przestaje istnieć w wyniku rozpadu na produkty reakcji. We wszystkich zastosowaniach tej teorii przyjmuje się, że kompleks jest zawsze w stanie równowagi z substratami reakcji jak i z jej produktami. Zgodnie z tym założeniem szybkość reakcji jest równa szybkości dysocjacji kompleksu, a ta z kolei zależy od zasobu energii rozporządzanej przez kompleks.

Teoria absolutnej szybkości reakcji ma duże znaczenie dla badań nad reakcjami łańcuchowymi, które odgrywają istotną rolę w procesach spalania.

W reakcjach łańcuchowych produkt reakcji poprzedniej jest substratem jednej lub kilku reakcji następnych; całkowita przemiana łańcuchowa polega na wielokrotnym powtarzaniu się tych samych procesów częściowych. Rozwój łańcucha powodują silnie aktywne cząstki, takie jak swobodne atomy i rodniki (zwane centrami łańcucha), które powstają pod wpływem ogrzewania, działania światła itp.

Cechą charakterystyczną reakcji łańcuchowej jest ich bardzo duża szybkość. Niekiedy łańcuch reakcji może się rozwijać aż do całkowitego wyczerpania substratu, zwykle jednak ulega przerwaniu w wyniku zniszczenia swobodnych jonów lub rodników, wskutek wzajemnej ich reakcji prowadzącej do powstania cząsteczek.

Zderzenia wzajemne silnie aktywnych cząsteczek, prowadzące do utworzenia cząsteczek szczególnie łatwo zachodzą na ściankach naczynia. Im większy jest stosunek powierzchni naczynia do jego objętości, tym krótsze są łańcuchy reakcyjne i tym mniejsza szybkość reakcji.

5.2. Teoria cieplna samozapłonu

Naczynie o objętości V i stałej (sztucznie utrzymywanej) temperaturze ścianek T_0 (równej temperaturze otoczenia) zawiera mieszaninę gazu palnego i powietrza. W naczyniu przebiega reakcja chemiczna z szybkością W , mierzoną liczbą moli produktów utleniania X pojawiających się w ciągu sekundy w jednostce objętości

$$W = \frac{dX}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} p^n \quad [5.1]$$

gdzie: k_0 — stała prędkości reakcji chemicznej,
 p — ciśnienie cząstkowe gazu palnego w mieszaninie,

- n — rząd reakcji chemicznej,
 $e^{-\frac{E}{TR}}$ — funkcja Arrheniusa, wyrażająca wpływ temperatury na szybkość reakcji,
 R — stała gazowa,
 E — energia aktywacji,
 τ — czas,
 T — temperatura reagującej mieszanki.

W wyniku reakcji chemicznej w naczyniu wywiązuje się w jednostce czasu następująca ilość ciepła

$$q_1 = WVQ_v = k_0 e^{-\frac{E}{TR}} V p^n Q_v \quad [5.2]$$

gdzie Q_v jest ciepłem reakcji przy stałej objętości.

Ciepło q_1 zużywa się częściowo na podgrzewanie czynnika w naczyniu, częściowo zaś zostaje odprowadzone do otoczenia.

Wartość ciepła odprowadzonego na zewnątrz określa się z równania

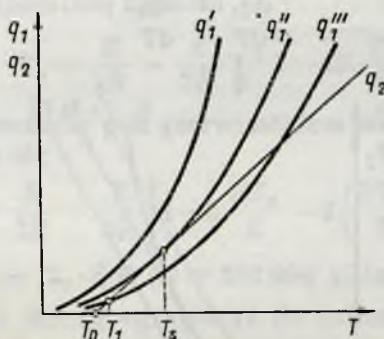
$$q_2 = \alpha_p F (T - T_0) \quad [5.3]$$

gdzie: F — powierzchnia ścianek naczynia,

α_p — współczynnik przejmowania ciepła między czynnikiem w naczyniu i ścianką.

Jeśli się przyjmie, że α_p nie zależy od temperatury, to straty ciepłne q_2 będą liniowo zależne od średniej temperatury reagującej mieszanki.

Zakładając także, że do chwili samozapłonu ciśnienie cząstkowe gazu palnego praktycznie nie ulega zmianie, otrzymuje się równanie [5.2] (w układzie współrzędnych $q_1 - T$) w postaci krzywej logarytmicznej.



Rys. 5.1. Zależność ciepła wywiązującego się w naczyniu q_1 oraz ciepła odprowadzonego na zewnątrz q_2 od temperatury: T_0 — temperatura otoczenia, ścianek naczynia oraz początkowa mieszanka palnej, T_s — temperatura samozapłonu, T_1 — temperatura równowagi cieplnej

Na rys. 5.1 przedstawiono wykresy funkcji [5.2] i [5.3] (po wprowadzeniu przyjętych założeń). Układ krzywych q_1 odpowiada tam różnym szybkościom reakcji chemicznych zależnym od początkowego ciśnienia cząstkowego gazu palnego w mieszance.

Przy przechodzeniu reakcji według krzywej q_1''' samozapłon nie następuje. Początkowo w wyniku przewagi ciepła wywiązującego się wskutek reakcji nad ciepłem odprowadzanym, następuje podgrzewanie mieszanki od temperatury wyjściowej T_0 do temperatury T_1 , w której występuje utrzymująca się przez cały czas przebiegu reakcji równowaga

cieplna ($q_1 = q_2$). W tych warunkach szybkość reakcji, osiągnąwszy pełną wartość, zaczyna stopniowo maleć w związku ze zmniejszaniem się w układzie koncentracji reagujących składników. Rozpatrywany przypadek odpowiada procesowi powolnego utleniania.

Jeśli reakcja przebiega według krzywej q_1' , to wywiązywanie się ciepła zawsze jest większe od jego odprowadzenia. W tym przypadku mieszanka od samego początku będzie się sama nagrzewać, szybkość reakcji z miejsca przyjmie dużą wartość i w układzie nastąpi samozapłon czyli wybuch cieplny.

Granica między obszarami nieograniczonego i ograniczonego samopodgrzewania mieszanki odpowiada przebiegowi reakcji według krzywej q_1'' .

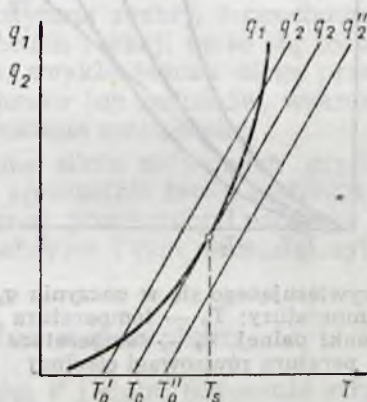
Reagująca w tych warunkach mieszanka może się sama podgrzewać do pewnej temperatury, w której następuje równowaga cieplna. Jednakże, w odróżnieniu od podobnego wcześniej rozpatrzonego przypadku (powolnego utleniania) ta równowaga jest nietrwała. Wystarczy tylko nieznaczne podwyższenie temperatury T_0 (co na wykresie odpowiada niewielkiemu przesunięciu prostej q_2 w prawo) aby proces ten przeistoczył się w progresywne samoogrzewanie prowadzące do samozapłonu. W ten sposób warunkiem przejścia układu reagującego do samozapłonu jest położenie prostej q_2 jako stycznej do krzywej q_1 .

W punkcie styczności zachodzi równość ciepła wywiązanego i odprowadzonego

$$q_1 = q_2 \quad [5.4]$$

oraz ich pochodnych względem temperatury

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT} \quad [5.5]$$



Rys. 5.2. Wpływ temperatury ścianek na przebieg reakcji w naczyniu: T_0 — temperatura zapłonu, T_s — temperatura samozapłonu

Temperaturę równowagi cieplnej w układzie reagującym, powyżej której następuje samoprzyspieszenie reakcji nazywa się temperaturą samozapłonu.

Rozważony zostanie teraz przypadek, gdy krzywa wywiązywania się ciepła pozostaje niezmienną, a zmienia się temperatura ścianek naczynia (rys. 5.2). Wraz ze spadkiem tej temperatury poniżej T_0 , prosta od-

przewodzenia ciepła q_2 przemieszcza się równolegle (przy $\alpha = \text{const}$) w lewo i przecina krzywą wywiązywania się ciepła q_4 . Układ znajduje się wtedy w równowadze i samozapłon nie zachodzi. Natomiast w temperaturach ścianek naczynia wyższych od T_0 zawsze występuje progresywne ogrzewanie układu prowadzące do samozapłonu.

W ten sposób temperatura T_0 staje się temperaturą graniczną przy temperaturze ścianek niższej od T_0 mieszanka nie zapala się przy wyższej — następuje samozapłon.

Najniższą temperaturę ścianek naczynia, w której w danych warunkach i dla danej mieszanki następuje samozapłon nazywa się temperaturą zapłonu.

Temperatura samozapłonu T_s jest zawsze wyższa od temperatury zapłonu T_0 . Różnica temperatur $T_s - T_0$ jest miarą ogrzewania mieszanki poprzedzającego samozapłon.

Wartość podgrzewu można określić wykorzystując warunki [5.4] i [5.5].

Podstawiając w równanie [5.4] wartości q_1 i q_2 przy $T = T_s$ otrzymuje się

$$k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}} V p^n Q_v = \alpha_p F (T_s - T_0)$$

Po zróżniczkowaniu powyższego dostaje się

$$k_0 e^{-\frac{E}{RT_s}} V p^n Q_v \frac{E}{RT_s^2} = \alpha_p F \quad [5.6]$$

Dzieląc stronami te równania i odpowiednio przekształcając znajduje się wzór na temperaturę zapłonu

$$T_s = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \sqrt{1 - 4R \frac{T_0}{E}} \quad [5.7]$$

Rozkładając wyrażenie pod pierwiastkiem na szereg Taylora równanie [5.6] przekształca się

$$T_s = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \left[1 - 2 \frac{RT_0}{E} - 2 \left(\frac{RT_0}{E} \right)^2 - \dots \right] \quad [5.8]$$

Uwzględniając, że $T_0 \ll E$ ($E = 200\,000$ kJ/mol, $T_0 = 500 + 1000^\circ\text{K}$) i $\frac{RT_0}{E} \ll 0,05$, można szereg ograniczyć do członu $\frac{RT_0^2}{E}$ i wtedy wyrażenie [5.7] przyjmie postać

$$T_s = T_0 + \frac{R}{E} T_0^2 \quad \text{lub} \quad T_s - T_0 = \frac{R}{E} T_0^2 \quad [5.9]$$

Z zależności [5.8] wynika, że przedwybuchowy podgrzew mieszanki zależy od T_0 i właściwości reagujących gazów określonych stałą gazową R i energią aktywacji E . Obliczenia przeprowadzone według równania [5.9] wykazują, że różnica między temperaturami zapłonu i samozapłonu jest nieduża i wynosi kilkadziesiąt stopni.

Zwiększenie ciśnienia w układzie reagującym jest związane ze zwiększeniem koncentracji składników wchodzących do reakcji i w rezultacie wzrostem jej szybkości.

Przy określonym ciśnieniu krzywa wywiązywania się ciepła jest styczna do prostej jego odprowadzania. To ciśnienie jest krytyczne dla da-

nych warunków reakcji (to jest danego naczynia i danej temperatury ścianek). Rozgranicza ono obszar samozapłonu (to jest obszar wysokich ciśnień) od obszaru gdzie samozapłon nie zachodzi (to jest obszaru niskich ciśnień).

Zwiększenie więc ciśnienia umożliwia urzeczywistnienie samozapłonu przy różnych temperaturach ścianek naczynia.

Na temperaturę samozapłonu ma wpływ skład mieszanki palnej. Z doświadczeń wynika, że najniższe temperatury samozapłonu występują w pobliżu składu stechiometrycznego. Biedne i bogate mieszanki zapalają się przy znacznie wyższych temperaturach. W tych przypadkach duża część wywiązującego się ciepła podczas reakcji idzie na ogrzanie nadmiaru utleniacza (w mieszankach biednych), lub nadmiaru paliwa (w mieszankach bogatych). Jednocześnie ilość wywiązującego się ciepła z jednostki objętości jest mniejsza wskutek niskiej koncentracji: w pierwszym przypadku — paliwa, a w drugim — utleniacza.

Wszystko to prowadzi do tego, że nadwyżka ciepła wywiązującego się podczas reakcji w stosunku do ciepła odprowadzanego na zewnątrz może wystąpić tylko przy odpowiednio wysokiej temperaturze.

Z tych rozważań wynika bardzo ważny wniosek, że temperatura samozapłonu nie jest stałą fizyko-chemiczną danej mieszanki, lecz jedynie wielkością charakteryzującą układ, w którym zachodzi samozapłon, jako całość.

Ogrzewanie mieszanki palnej w procesie samozapłonu od temperatury T_0 do temperatury T_s przebiega w określonym przedziale czasu τ_z . Przedział ten nazywa się *czasem indukcji*, czasem zwłoki lub czasem opóźnienia zapłonu. Czas opóźnienia zapłonu zależy od temperatury ścianek reaktora (co odpowiada, podobnie jak w całych tych rozważaniach, początkowej temperaturze mieszanki), ciśnienia oraz składu mieszanki. Czym wyższa jest temperatura ścianek i ciśnienie tym wartość τ_z jest mniejsza. W pewnych przypadkach opóźnienie zapłonu może dochodzić do kilku minut (jak już o tym poprzednio wspomniano w paragrafie 2.1.2).

Ponieważ temperatura samozapłonu jest bardzo trudna do określenia proces samozapłonu charakteryzuje się najczęściej za pomocą temperatury zapłonu T_0 (którą nazywa się niekiedy dolną temperaturą samozapłonu). Bezwzględne wartości temperatury T_0 , rozumianej jako najniższej

Tablica 5.1

TEMPERATURY ZAPŁONU W POWIETRZU I TLENIE (SKŁAD STECHIOMETRYCZNY) DLA NIEKTORYCH PALIW

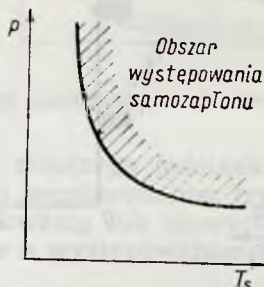
Paliwo	Wzór	Temperatura zapłonu, °K	
		powietrze	tlen
Wodór	H ₂	803—863	853—863
Tlenek węgla	CO	917—931	910—931
Metan	CH ₄	923—1023	829—973
Etan	C ₂ H ₆	993—1003	793—903
Etylen	C ₂ H ₄	815—820	773—792
Acetylen	C ₂ H ₂	679—753	689—713
Benzol	C ₆ H ₆	853—1013	935
Benzyna lotnicza	—	663—958	—
Ropa naftowa	—	633—640	515
Nafta	—	523—882	543

temperatury, przy której może nastąpić samozapłon, zależą od warunków eksperymentu, przede wszystkim od wymiarów naczynia, w którym przeprowadzono badanie oraz od materiału jego ścianek.

W pewnych przypadkach otrzymane wyniki mogą się między sobą różnić bardzo znacznie. W tablicy 5.1 przedstawiono zakresy temperatur zapłonu w powietrzu i tlenie dla niektórych paliw.

5.3. Teoria łańcuchowa samozapłonu

Zgodnie z cieplną teorią samozapłonu między ciśnieniem i temperaturą samozapłonu (równanie [5.6]) powinna zachodzić jednoznaczna zależność zilustrowana wykresem na rys. 5.3.



Rys. 5.3. Zależność temperatury samozapłonu od ciśnienia (przy stałym, początkowym składzie mieszanki palnej)

Dla niektórych jednak gazów palnych (metanu, wodoru, tlenku węgla i innych) zależność ta w obszarze niskich ciśnień jest bardziej złożona. Charakteryzuje ją występowanie półwyspu samozapłonu co przedstawiono na wykresie rys. 5.4.

Cieplna teoria samozapłonu nie tłumaczy tego zjawiska. Jego wytłumaczenie jest możliwe wyłącznie na gruncie teorii chemicznych reakcji łańcuchowych.

W wielu procesach spalania podstawą zapłonu są reakcje łańcuchowe, w wyniku rozwoju których może powstać, jako dopiero zjawisko wtórne, wywiązywanie się ciepła. Reakcje łańcuchowe są przyczyną pojawiania się tak zwanych zimnych płomieni (rys. 5.5), które występują nawet przy znacznie niższych temperaturach od temperatury samozapłonu.

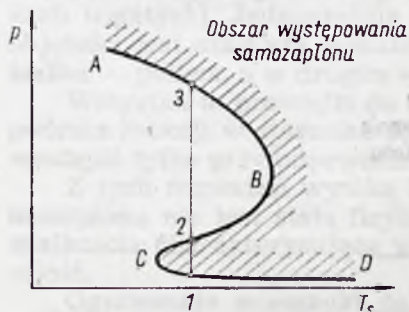
Pojawienie się zimnych płomieni tłumaczy się rozpadem pośrednich aktywnych produktów reakcji łańcuchowych — nadtlenków. Przy nagromadzeniu się w reagującej mieszance dostatecznej ilości aktywnych centrów powstaje fala reakcji łańcuchowych i jako jej następstwo — fala cieplna. Temperatura mieszanki osiąga temperaturę samozapłonu i zimne płomienie przekształcają się w płomień gorący.

Za temperaturę samozapłonu należy uważać taką temperaturę reagującej mieszanki, w której liczba powstających łańcuchów jest równa liczbie łańcuchów przerwanych.

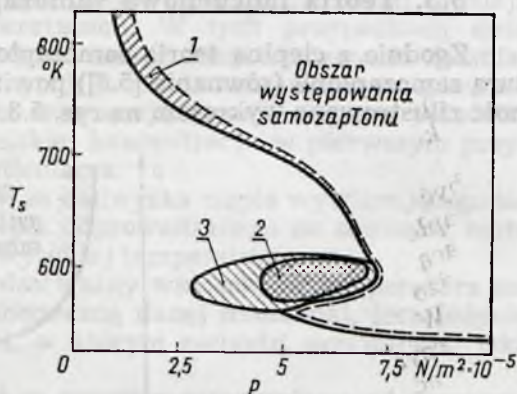
W temperaturze niższej od temperatury samozapłonu przerywanie łańcuchów następuje częściej niż ich powstawanie i dlatego samorozpękanie się reakcji jest niemożliwe (choć fale reakcji łańcuchowych, objawiające się powstawaniem zimnych płomieni, mogą występować tam wielokrotnie w odstępach kilkusekundowych — rys. 5.5).

W temperaturach wyższych od temperatury samozapłonu szybkość powstawania łańcuchów przewyższa szybkość ich przerywania, liczba aktywnych centrów rośnie, reakcja w związku z tym zachodzi coraz szybciej co prowadzi do wybuchu cieplnego.

Przerywanie łańcuchów występuje zarówno wewnątrz mieszanki, jak i na ściankach reaktora, w wyniku adsorpcji i rekombinacji aktywnych centrów. W innych przypadkach ścianki naczyń mogą sprzyjać powstawaniu łańcuchów.



Rys. 5.4. Charakter zależności temperatury samozapłonu od ciśnienia (przy stałym początkowym składzie mieszanki palnej) dla metanu: BCD — półwysp samozapłonu, CD — dolna granica samozapłonu, CB — górna granica półwyspu samozapłonu, AB — granica samozapłonu cieplnego, 1, 2, 3 — punkty leżące na krzywych granicznych



Rys. 5.5. Obszar występowania samozapłonu dla równocząsteczkowej mieszaniny propanu i tlenu: 1 — występowanie niebieskiego płomienia (wewnątrz niezakresowanego obszaru samozapłonu występuje płomień żółty), 2 — obszar występowania pięciu zimnych płomieni w odstępach kilkusekundowych, 3 — obszar występowania jednego zimnego płomienia

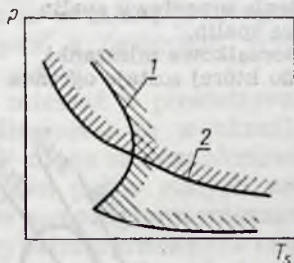
W obszarze bardzo niskich ciśnień przerywanie łańcuchów zachodzi przede wszystkim na ściankach naczyń, ponieważ w rozrzedzonych gazach istnieje małe prawdopodobieństwo zderzeń przestrzennych. W tym przypadku powstają tylko nieliczne i krótkie łańcuchy, które nie są w stanie wywołać samozapłonu nawet przy bardzo wysokich temperaturach. W miarę zwiększenia ciśnienia ilość łańcuchów i ich długość rośnie i przy pewnym ciśnieniu odpowiadającym dolnej granicy samozapłonu szybkość powstawania łańcuchów zaczyna przewyższać ich przerywanie i następuje samozapłon. Ponieważ zrywanie łańcuchów zachodzi głównie na ściankach więc na położenie dolnej granicy samozapłonu mają duży wpływ kształt i wymiary naczyń oraz właściwości materiału, z którego je wykonano.

Przy dalszym zwiększaniu ciśnienia prawdopodobieństwo zderzeń przestrzennych rośnie i zmniejsza się przez to wpływ ścianek na przebieg reakcji.

W warunkach przejściowych, to znaczy kiedy oddziaływanie ścianek maleje, ale jeszcze jest istotne, wzrost ciśnienia powoduje (w początkowym okresie) sytuację, w której liczba powstających łańcuchów maleje, a liczba ich przerywania rośnie. Umożliwia to, poczynając od pewnego

ciśnienia krytycznego (leżącego na górnej granicy półwyspu samozapłonu — np. punkt 2 na rys. 5.4), powstanie samozapłonu.

Zakłada się, że zachodzi to w warunkach kiedy wpływ ścianek stracił już znaczenie, a o występowaniu samozapłonu decydują warunki termodynamiczne, to znaczy, że dla danej mieszanki palnej określonemu ciśnieniu odpowiada określona temperatura samozapłonu.



Rys. 5.6. Zależność temperatury samozapłonu od ciśnienia, dla metanu 1 i pentanu 2

Granica samozapłonu cieplnego (odcinek A B — rys. 5.4) jest dla wielu paliw, np. cięższych węglowodorów (rys. 5.6), jedyną granicą oddzielającą obszary występowania lub niewystępowania samozapłonu. Jej istnienie nie jest związane z występowaniem w procesie zapłonu reakcji łańcuchowych.

5.4. Samozapłon mieszanki w przepływie

Samozapłon mieszanki w ruchu zostanie rozważony na przykładzie najprostszego przepływu przez kanał o stałym przekroju i ze stałą prędkością. Jeśli założy się przy tym, że linie prądu są równoległe do ścianek to można wtedy rozpatrywać poszczególne elementarne objętości mieszanki niezależnie. Stan mieszanki określa stosunek ciepła wywiązanego w czasie reakcji do ciepła odprowadzonego. Gdy ilość ciepła wywiązanego przewyższa ciepło odprowadzone to nastąpi ogrzewanie mieszanki i jej temperatura będzie rosła aż do temperatury samozapłonu. Intensyfikacja tego procesu może być urzeczywistniona albo przez ogrzanie mieszanki od gorącej ścianki, lub też przez zmieszanie świeżej mieszanki z gorącymi spalinami. Domieszka spalin choć zmniejsza koncentrację paliwa to jednak przez podwyższenie temperatury zwiększa szybkość reakcji.

Reakcję chemiczną charakteryzuje szybkość wywiązywania ciepła (w kJ/s) — q_1 . Zależność q_1 od temperatury przedstawia krzywa 6 na rys. 5.7 wyrażająca równanie

$$q_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} p^n Q_p w F_p \quad [5.10]$$

gdzie: Q_p — ciepło reakcji przy stałym ciśnieniu,
 w — prędkość przepływu,
 F_p — pole powierzchni przekroju przewodu.

Krzywa ma swe maksimum będące wynikiem działania dwu tendencji:

— wzrostu szybkości wywiązywania się ciepła wskutek przyspieszania reakcji wywołanego wzrostem temperatury,

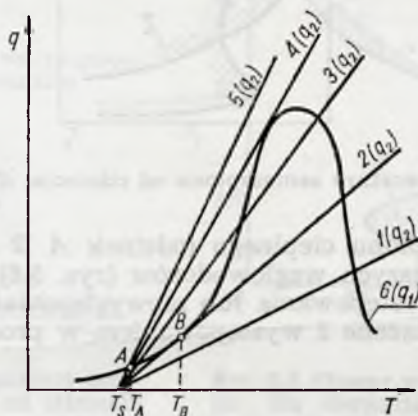
— hamowania reakcji przez spadek ciśnienia cząstkowego gazu palnego w miarę jej przebiegu.

Zaniedbując straty ciepłne można przyjąć, że całe ciepło wywiązane w procesie jest zużyte na ogrzanie mieszanki.

Unoszone z miejsca reakcji przez spaliny ciepło wyraża zależność

$$q_2 = mc_p(T - T_0) \quad [5.11]$$

gdzie: m — masowe natężenie przepływu spalin,
 c_p — ciepło właściwe spalin,
 T_0 — temperatura początkowa mieszanki,
 T — temperatura, do której zostaje ogrzana mieszanka.



Rys. 5.7. Wywiązywanie się i odprowadzanie ciepła w układzie przy samozapłonie mieszanki w przepływie: q_1 — krzywa zależności wywiązywania się ciepła od temperatury, q_2 — proste odprowadzenie ciepła w zależności od temperatury, q_2 — proste odprowadzenie ciepła w zależności od temperatury, T_s — temperatura ścianki, A — punkt przecięcia prostej odprowadzania ciepła 5 z krzywą wywiązywania się ciepła, B — punkt styczności krzywej wywiązywania się ciepła z prostą 2

Proste, ilustrujące równanie [5.11] zostały naniesione na rys. 5.7.

Przy odprowadzeniu ciepła z miejsca reakcji wg prostej 5, w zakresie temperatur od T_s (temperatura ścianki) do T_A (punkt przecięcia prostej 5 z krzywą wywiązywania się ciepła), wywiązywanie się ciepła jest szybsze od jego odprowadzania ($q_1 > q_2$).

Gdy proces odprowadzania ciepła jest określany przez prostą 2, to podgrzewanie do stanu równowagi ($q_1 = q_2$) przedłuża się aż do osiągnięcia temperatury T_B , ale dalsze nawet nieznaczne zmniejszenie natężenia przepływu (m w równaniu [5.11]) prowadzi do odprowadzenia ciepła wg przypadku, który reprezentuje prosta 1. Prędkość wywiązywania się ciepła jest wtedy większa od prędkości jego odprowadzania i wtedy następuje samozapłon. Krzywa 2 dotyczy więc przypadku granicznego.

W warunkach rzeczywistych problem komplikuje się wskutek nierównomiernego rozkładu temperatur, prędkości przepływu i koncentracji mieszanki w przekroju przewodu. Poza tym, gdy prędkość przepływu jest większa od prędkości rozchodzenia się płomienia, przewód powinien być wyposażony w urządzenia stabilizujące płomień.

Z przeprowadzonej w tym rozdziale analizy samozapłonu mieszanki palnej podczas przepływu wynika jedna z istotniejszych cech mechanizmu rozchodzenia się płomienia, a mianowicie, że czoło płomienia jest

zbiorem punktów, w których w danej chwili następuje samozapłon, a prędkość spalania — prędkością przemieszczania się tych punktów w obszarze mieszanki.

5.5. Samozapłon paliwa stałego

Jeśli wprowadzi się cząstkę węgla kamiennego w przestrzeń wypełnioną gorącym powietrzem to w miarę jej nagrzewania najpierw nastąpi odprowadzenie z niej wilgoci, a następnie wydzielenie części lotnych w postaci mieszaniny par i gazów.

Części lotne będą się mieszać z powietrzem tworząc wokół cząstki węgla mieszaninę palną. Mieszanaka ta w określonych warunkach (omówionych w podrozdziale 5.2) ulega samozapłonowi.

W ten sposób samozapłon paliw stałych zawierających części lotne sprowadza się w zasadzie do samozapłonu mieszaniny gazowej, choć w pewnych przypadkach, przy szybkim ogrzewaniu cząstki węgla, może on wystąpić wcześniej bezpośrednio na powierzchni ciała stałego.

Z danych doświadczalnych wynika, że najniższe temperatury samozapłonu mają te paliwa stałe, które zawierają najwięcej części lotnych oraz najwięcej tlenu w składnikach organicznych (tabl. 5.2).

Tablica 5.2

TEMPERATURA SAMOZAPŁONU NIEKTÓRYCH PALIW STAŁYCH

Paliwo	Skład części organicznych paliwa, %					Temperatura samozapłonu, °K
	C	H	O	N	części lotne	
Drewno	50,8	6,2	42,0	1,0	86,0	525—625
Torf	58,9	6,0	33,1	2,0	70,0	500—555
Węgiel brunatny	73,4	5,0	20,1	1,5	45,0	525—725
Węgiel kamienny	91,6	4,4	2,4	1,6	12,5	675—775
Antracyt	95,3	1,8	1,9	1,0	4,1	875—975
Koks	97,4	0,7	0,5	1,4	4,0	975

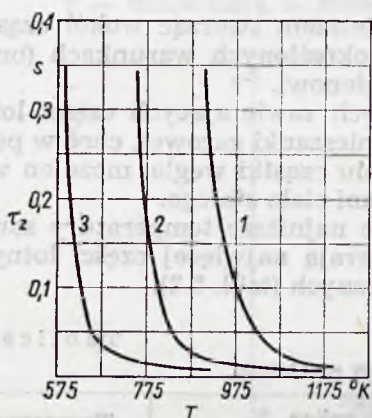
Wyjątek stanowi torf, którego temperatura samozapłonu jest niższa od drewna choć zawiera mniej części lotnych i tlenu. Tłumaczy się to obecnością w jego składzie związków zdolnych do utleniania już w temperaturze 330—340°K oraz dużą porowatością (dużą powierzchnią stykania się tlenu i paliwa).

Teoria samozapłonu cieplnego dla palnych mieszanek gazowych może być rozszerzona także i na paliwa stałe nie zawierające części lotnych. Zapłon takich paliw wiąże się z heterogeniczną reakcją utleniania zachodzącą na powierzchni paliwa. W niskich temperaturach paliwo reaguje bardzo powoli i jego temperatura mało się różni od temperatury otoczenia. W miarę jednak ich podwyższania reakcje postępują szybciej, tak że poczynając już od pewnej temperatury cząstki zaczynają się same ogrzewać wskutek przewagi ciepła wywiązującego się nad ciepłem doprowadzanym. W tych warunkach cząstka niemal natychmiast zmienia barwę z ciemnej na jasno świecącą, uzewnętrzniając w ten sposób pojawienie się na jej powierzchni samozapłonu, który daje początek właściwemu spalaniu.

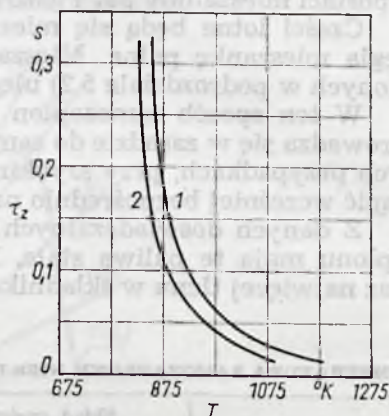
Z tego wynika, że dla paliwa stałego zawierającego części lotne (np. węgla kamiennego) są charakterystyczne dwa procesy i dwie temperatury samozapłonu:

- samozapłon i temperatura samozapłonu części lotnych,
- samozapłon i temperatura samozapłonu koksu.

Wprowadzane dla palnych mieszanek gazowych pojęcie opóźnienia zapłonu rozciąga się także i na paliwa stałe. Odpowiednie krzywe zależności czasu opóźnienia zapłonu od temperatury dla różnych paliw stałych oraz różnej ich ziarnistości przedstawiają rysunki 5.8 i 5.9. Z rys.



Rys. 5.8. Czas opóźnienia zapłonu τ_z w zależności od temperatury T dla różnych paliw stałych: 1 — antracyt, 2 — węgiel kamienny, 3 — węgiel brunatny



Rys. 5.9. Czas opóźnienia zapłonu τ_z dla węgla kamiennego w zależności od temperatury T oraz wielkości ziaren: 1 — średnica ziaren $0,077 \div 0,085$ mm, 2 — średnica ziaren $0,086 \div 0,125$ mm

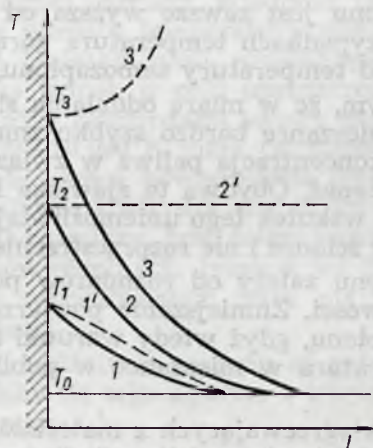
5.8 wynika istotna wskazówka co do warunków właściwych dla statecznego spalania w palnikach pracujących na mieszanekach pyłu węglowego i powietrza. U wylotu tych palników powinny panować następujące temperatury: dla węgla brunatnego — $825\text{--}875^\circ\text{K}$, dla węgla kamiennego — $1025\text{--}1075^\circ\text{K}$ i dla antracytu — $1175\text{--}1225^\circ\text{K}$. W niższych temperaturach spalanie będzie niestateczne i płomień może oderwać się od palnika.

5.6. Zapłon wymuszony

Zapłon wymuszony (lub po prostu zapłon) stosuje się w technicznych przypadkach spalania paliwa w piecach, paleniskach, silnikach spalinyowych, turbinach gazowych itp. Może być on urzeczywistniony w różny sposób, np. za pomocą gorących powierzchni, iskry elektrycznej lub niewielkich otwartych płomieni.

Mechanizm zapłonu wymuszonego nie różni się w zasadzie od mechanizmu samozapłonu. I w tym przypadku także istotne znaczenie mają procesy przyspieszające reakcję chemiczną, z tą tylko różnicą, że zachodzą one nie w całej objętości mieszanki równocześnie, a tylko w pewnej jej niewielkiej części, to jest w obszarze oddziaływania źródła zapłonu.

Najprostszym przypadkiem zapłonu wymuszonego jest zapłon od gorącej powierzchni. Ilustruje go szkic na rys. 5.10. W naczyniu znajduje się palna mieszanka gazowa o temperaturze T_0 . Jeśli temperatura ścianki będzie T_1 , to rozkład temperatur w pobliżu ścianki przedstawia krzywa 1. Odpowiada ona przypadkowi, kiedy nie występuje reakcja chemiczna w mieszance. Gdyby jednak taka reakcja wystąpiła, to rozkład temperatur odpowiadałby krzywej 1'.



Rys. 5.10. Zapłon palnej mieszanki gazowej za pomocą gorącej powierzchni: T — temperatura, L — odległość od gorącej powierzchni

Różnica w wartościach rzędnych krzywej 1 i 1' wynika z przyrostu temperatury mieszanki wywołanego wywiązywaniem się ciepła wskutek reakcji.

Można więc sobie wyobrazić, że istnieje taka temperatura ścianki T_2 , przy której rozkład temperatury w jej pobliżu odpowiadać będzie krzywej 2 bez reakcji, a z reakcją krzywej 2'. Jest to przypadek graniczny, gdyż przy każdej temperaturze $T_3 > T_2$, krzywa rozkładu temperatury w pobliżu ścianki, z uwzględnieniem reakcji chemicznej w mieszance, będzie miała charakter krzywej 3'. Znaczy to, że wtedy temperatura mieszanki w miarę oddalania się od ścianki będzie rosła, aż do wystąpienia zapłonu.

Temperatura T_2 jest więc w sensie fizycznym analogiczna do temperatury zapłonu występującej w procesie samozapłonu gazowej mieszanki palnej.

Przypadek graniczny prostej 2' można wyrazić matematycznie w następujący sposób

$$\left(\frac{dT}{dn} \right)_{n=0} = 0 \quad [5.12]$$

Znaczy to, że granicznym warunkiem zapłonu mieszanki palnej za pomocą gorącej powierzchni, jest taka temperatura tej powierzchni, przy której gradient rozkładu temperatury w mieszance względem normalnej w pobliżu tej powierzchni jest równy zero. W tych warunkach gorąca

powierzchnia nie przekazuje już ciepła do mieszanki i rozwój procesu będzie zależał wyłącznie od właściwości mieszanki oraz od jej parametrów termodynamicznych i wymiarów naczynia.

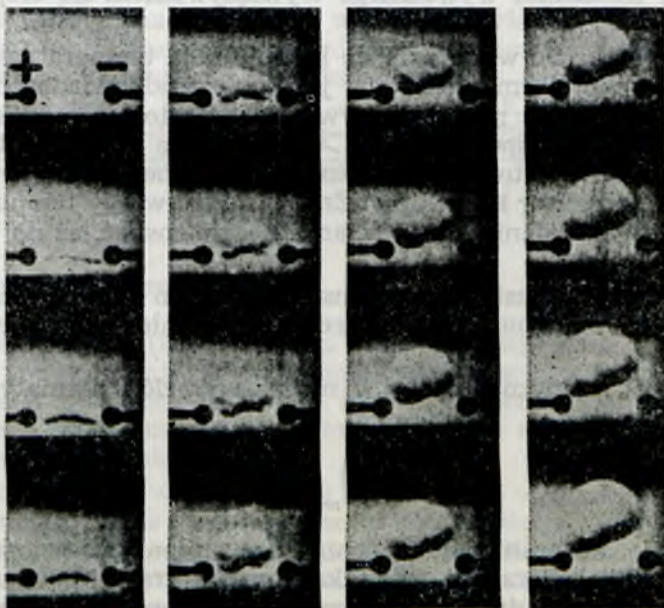
Rola gorącej powierzchni jako źródła zapłonu sprowadza się wtedy wyłącznie do wytwarzania w strefie oddziaływania na mieszankę takiej temperatury, w której ilość ciepła wydzielonego podczas reakcji przewyższa ilość ciepła odprowadzonego wskutek przewodności lub innej postaci jego wymiany.

Temperatura zapłonu jest zawsze wyższa od temperatury samozapłonu. W pewnych przypadkach temperatura gorącej powierzchni może być znacznie wyższa od temperatury samozapłonu, a zapłon nie nastąpi.

Tłumaczy się to tym, że w miarę oddalania się od gorącej powierzchni temperatura w mieszance bardzo szybko zmniejsza się. Jednocześnie zmniejsza się też koncentracja paliwa w związku z reakcjami, które zachodzą w pobliżu ścianki. Obydwa te zjawiska hamują przyspieszanie reakcji chemicznych, a wskutek tego uniemożliwiają zapłon. Reakcje zajądą więc wyłącznie przy ściance i nie rozprzestrzeniają się w głąb mieszanki.

Temperatura zapłonu zależy od rozmiarów powierzchni ogrzewającej oraz od jej właściwości. Zmniejszenie powierzchni wywołuje zwiększenie temperatury zapłonu, gdyż wtedy warunki na odprowadzenie ciepła są lepsze i temperatura w mieszance w pobliżu ścianki bardzo się zmniejsza.

Wykonanie ścianek ogrzewających z materiałów mających własności katalityczne prowadzi także do zwiększenia temperatury zapłonu. Tłumaczy się to zwiększeniem szybkości reakcji chemicznej na powierzchni katalizatora i zmniejszeniem przez to koncentracji paliwa w warstwie przylegającej do ścianki. Ten efekt przeważa nad wpływem wzrostu temperatury wywołanym wywiązywaniem się ciepła wskutek reakcji i w re-



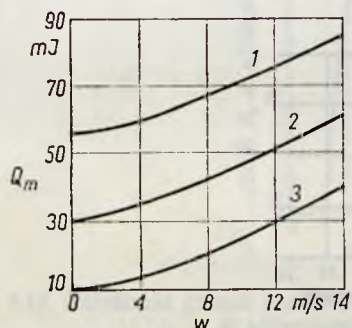
Rys. 5.11. Zapłon palnej mieszanki gazowej za pomocą iskry elektrycznej

zultacie warunki do zapłonu są mniej sprzyjające. Zastosowanie np. jako źródła zapłonu gorącego elementu wykonanego z platyny zwiększa temperaturę zapłonu w stosunku do takiego samego elementu, ale wykonanego ze stali, o 400°K .

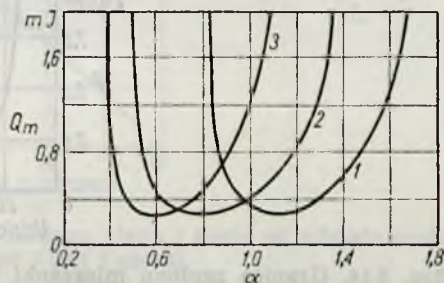
Najwygodniejszy w eksploatacji i w związku z tym najczęściej stosowany w praktyce sposób realizacji zapłonu wymuszonego polega na wykorzystaniu do tego celu iskry elektrycznej. W porównaniu z zapłonem za pomocą gorących powierzchni zapłon za pomocą iskry elektrycznej jest bardziej złożony i mniej poznany. Wiadomo, że podczas elektrycznego wyładowania oprócz wzrostu temperatury mieszanki w tym miejscu występuje jednocześnie jonizacja gazu, prowadząca do chemicznego pobudzenia cząstek. Można jednak w celu uproszczenia analizy, traktować iskrę przeskakującą między elektrodami świecy zapłonowej, jak rozgrzane do temperatury $6000\text{--}20\,000^{\circ}\text{K}$ ciało (w stanie gazowym) oddziałujące na mieszanekę palną gorącą powierzchnią (rys. 5.11). Na podstawie wyników eksperymentalnych stwierdza się, że im wyższa jest temperatura iskry i większe jej rozmiary, tym intensywniejszy jest zapłon. Potwierdza to rolę procesów cieplnych. Istnieją też dowody na to, że jonizacja gazów wywołana wyładowaniem iskry ma także bardzo istotny wpływ na przebieg zapłonu.

Zależność np. czasu opóźnienia zapłonu od natężenia prądu, a nie od kwadratu natężenia, jakby się tego zgodnie z teorią cieplną należało spodziewać, jest jednym z nich.

Minimalna energia niezbędna do zapłonu za pomocą iskry elektrycznej zależy przede wszystkim od rodzaju i składu mieszanki palnej oraz od istnienia i prędkości przepływu.



Rys. 5.12. Wpływ ciśnienia p i prędkości w na wartość minimalnej energii Q_m iskry wywołującej zapłon w stochiometrycznej mieszance propanu i powietrza: 1 — $p = 6900\text{ N/m}^2$, 2 — $p = 10\,000\text{ N/m}^2$, 3 — $p = 14\,000\text{ N/m}^2$



Rys. 5.13. Wpływ rodzaju paliwa i jego składu z powietrzem na wartość minimalnej energii iskry wywołującej zapłon: 1 — metan, 2 — propan, 3 — heptan

Odpowiednie charakterystyki pokazano na wykresach na rys. 5.12 i 5.13. Wynika z nich wzrost energii potrzebnej do zapłonu ze spadkiem ciśnienia oraz wzrostem prędkości przepływu. Zależność natomiast energii od koncentracji cechuje występowanie minimum po stronie mieszanek bogatych ($\alpha < 1$). Jedyny wyjątek w tym względzie stanowi metan.

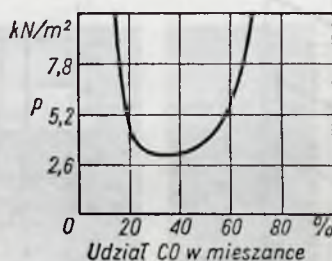
5.7. Granice zapłonu

Zdolność do zapłonu mają tylko mieszanki palne o określonym składzie. Zakres stosunków paliwa do utleniacza, w którym występuje zapłon mieszanki jest określony dwiema granicami, ubogą — o niedomiarze paliwa i bogatą — o jego nadmiarze. Na przykład mieszanka tlenku węgla z powietrzem (przy ciśnieniu atmosferycznym) jest zdolna do zapłonu i palenia się w granicach od 12,5—74,2% udziału masowego CO w powietrzu. Mieszanka, która zawiera tlenku węgla mniej niż 12,5% lub więcej niż 74,2% nie podlega zapłonowi.

Znajomość granic zapłonu ma duże znaczenie praktyczne ze względu na właściwą organizację procesu spalania w urządzeniach technicznych oraz ze względu na bezpieczeństwo przebiegu procesów technologicznych, w których występują mieszanki palne. Jeśli skład mieszanki jest poza granicami zapłonu to nie znaczy to, że nie można jej spalić. Na przykład, gdy znajdzie się ona w bezpośredniej styczności z płomieniem, lub zostanie zmieszana z gorącymi spalinami to może ulec częściowej reakcji lub nawet przereagować całkowicie.

Istnienie granic zapłonu można wyjaśnić w oparciu o ciepłą teorię samozapłonu. Na granicy ubogiej mieszanka ma duży balast w postaci utleniacza, na granicy bogatej natomiast — w postaci paliwa. W rezultacie ilość ciepła wywiązana w procesie reakcji nie jest w stanie przewyższyć ilości ciepła zużytkowanego na ogrzanie czynnika nie biorącego udziału w reakcji i proces spalania nie może rozprzestrzenić się samoczynnie.

Na granice zapłonu ma wpływ wiele czynników: początkowe ciśnienie i temperatura mieszanki, energia źródła zapłonu, udział inercyjnych i aktywnych domieszek itp.



Rys. 5.14. Granice zapłonu mieszanki tlenku węgla z powietrzem w zależności od początkowego ciśnienia

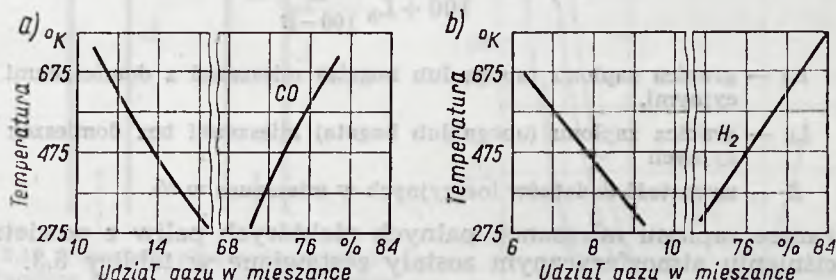
Wraz ze zmniejszeniem się ciśnienia granice zapłonu zwężają się aż do punktu, poniżej którego zapłon już jest niemożliwy (rys. 5.14). Gdy ciśnienie rośnie granice zapłonu zdążają asymptotycznie do określonych wartości.

Wzrost początkowej temperatury mieszanki palnej rozszerza znacznie granice zapłonu (rys. 5.15).

Na rys. 5.16 przedstawiono wpływ domieszek inercyjnych na granice zapłonu na przykładzie mieszanki metanu, tlenu i azotu. Granice zapłonu są przedstawione w funkcji udziału azotu w utleniaczu (czyli w mieszaninie tlenu z azotem).

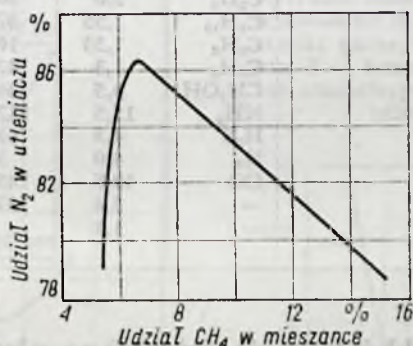
Dodatek azotu nie ma praktycznego wpływu na ubogą granicę zapłonu, bardzo znacznie natomiast wpływa na granicę „bogatą”.

Małą zależność ubogiej granicy zapłonu od dodatków inercyjnych można wytłumaczyć tym, że te dodatki zastępują jedynie i tak nie biorący udziału w reakcji tlen, a więc zachowujący się, jak gaz obojętny.



Rys. 5.15. Granice zapłonu mieszanek palnych w zależności od początkowej temperatury: a) mieszaneczka tlenku węgla z powietrzem, b) mieszaneczka wodoru z powietrzem

Zastąpienie jednego składnika inercyjnego przez drugi nie ma wpływu na zmianę właściwości energetycznych mieszaneczki palnej. Jeśli ten wpływ zaznacza się, to wynika to tylko ze zmiany współczynników przenoszenia masy i ciepła oraz pojemności cieplnej mieszaneczki.



Rys. 5.16. Zależność granic zapłonu mieszaneczki metanu, tlenu i azotu od udziału azotu w utleniaczu (mieszaneczce tlenu i azotu)

Znaczne oddziaływanie dodatków inercyjnych na bogatą granicę zapłonu tłumaczy się zmniejszeniem udziału tlenu w mieszaneczce (który i tak jest już w niedomiarze) co pogarsza jej właściwości palne.

Granice zapłonu mieszanek, w których skład wchodzi wiele paliw można określić z zależności:

$$\frac{100}{L} = \frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} + \frac{n_3}{N_3} + \dots \quad [5.13]$$

gdzie: L — granica zapłonu uboga lub bogata (wyrażona w % udziału objętościowego gazu palnego złożonego w mieszaneczce),

n_1, n_2, n_3 — udział poszczególnych gazów palnych w całej masie paliwa,

N_1, N_2, N_3 — granica zapłonu poszczególnych składników palnych mieszaneczki (uboga lub bogata).

Jeśli mieszanka palna zawiera składniki inercyjne to ich wpływ na granice zapłonu mieszanki wyraża równanie

$$L_d = L_b \frac{\left(1 + \frac{B}{100-B}\right) 100}{100 + L_b \frac{B}{100-B}} \quad [5.14]$$

gdzie: L_d — granica zapłonu (uboga lub bogata) mieszanki z domieszkami inercyjnymi,

L_b — granica zapłonu (uboga lub bogata) mieszanki bez domieszek inercyjnych

B — zawartość dodatków inercyjnych w mieszanke w %.

Granice zapłonu mieszanek palnych niektórych paliw z powietrzem przy ciśnieniu atmosferycznym zostały zestawione w tablicy 5.3.

Tablica 5.3

GRANICE ZAPŁONU NIEKTÓRYCH PALIW W POWIETRZU

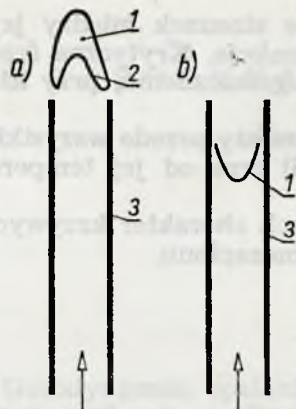
Paliwo	Wzór	Granica uboga		Granica bogata	
		%	g/m ³	%	g/m ³
Metan	CH ₄	2,5	16,66	15,4	102,6
Propan	C ₃ H ₈	2,0	36,6	9,5	173,8
Butan	C ₄ H ₁₀	1,55	37,4	8,5	204,8
Acetylen	C ₂ H ₂	1,53	16,5	82	885,6
Benzol	C ₆ H ₆	1,3	42,0	9,5	308,0
Spirytus metylowy	CH ₃ OH	3,5	46,5	38,5	512,0
Amoniak	NH ₃	15,5	112,0	27,0	189,0
Siarkowódór	H ₂ S	4,3	61,0	44,5	628
Wodór	H ₂	4,0	3,4	80,0	66,4
Tlenek węgla	CO	12,5	145,0	80,0	928,0
Benzyna, $T_{wps} = 378^\circ\text{K}$	—	2,4	137,0	4,9	281,0
Nafta	—	1,1	—	7,0	—

5.8. Gaszące oddziaływanie ścianki na płomień

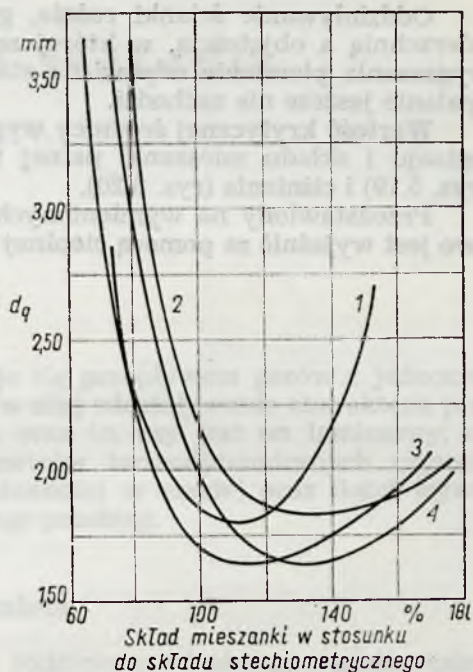
Jeśli podczas pracy palnika Bunsena (rys. 5.17) redukuje się przepływ mieszanki to w pewnej chwili (przy określonym przepływie) płomień cofnie się do przewodu palnika. Zjawisko to nazywa się przeskokiem płomienia. Można jednak nie dopuścić do przeskoku, gdy zmniejszy się odpowiednio średnicę palnika.

Największa średnica, przy której jeszcze nie następuje przeskok nosi nazwę krytycznej średnicy wygaszania płomienia.

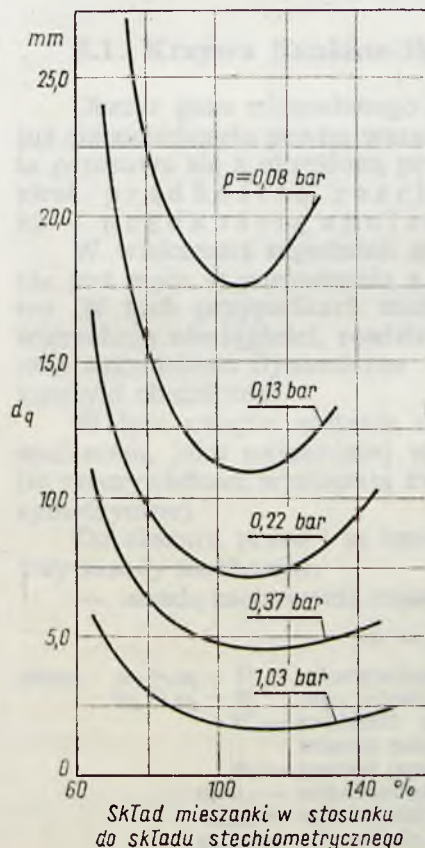
Występowanie lub niewystępowanie przeskoku tłumaczy się oddziaływaniem ścianek na rozprzestrzenianie się płomienia. Zimne ścianki odprowadzają ciepło wywołane w ich pobliżu podczas reakcji chemicznej oraz powodują przerywanie łańcuchów wskutek zderzenia się na ich powierzchni aktywnych cząstek (rodników i swobodnych jonów), które w ten sposób ulegają zniszczeniu (rozumie się jako cząstki aktywne, istniejące oczywiście po rekombinacji w postaci molekuł).



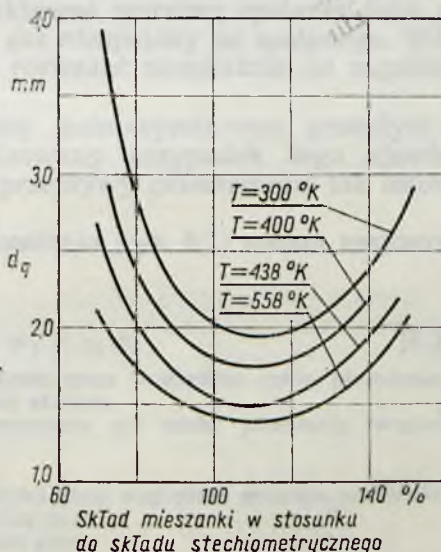
Rys. 5.17. Przeskok płomienia w palniku Bunsena a) płomień przed przeskokiem, b) płomień po przeskoku: 1 — czoło płomienia, 2 — obszar dopalania, 3 — przewód palnika



Rys. 5.18. Zależność krytycznej średnicy wygaszania d_q od składu i rodzaju mieszanki palnej: 1 — propan, 2 — izooktan, 3 — benzol, 4 — n-heptan, ciśnienie atmosferyczne, temperatura 373°K, utleniacz powietrze



Rys. 5.20. Wpływ ciśnienia na wartość krytycznej średnicy wygaszania d_q ; mieszanka propanu i powietrza, temperatura 297°K



Rys. 5.19. Wpływ temperatury na wartość krytycznej średnicy wygaszania d_q mieszanka propanu i powietrza, ciśnienie 1,15 bar

Oddziaływanie ścianki rośnie, gdy rośnie stosunek między jej powierzchnią a objętością, w której zachodzi reakcja. Krytyczna średnica wygaszania płomienia odpowiada stosunkowi granicznemu, przy którym spalanie jeszcze nie zachodzi.

Wartość krytycznej średnicy wygaszania zależy przede wszystkim od rodzaju i składu mieszanki palnej (rys. 5.18) oraz od jej temperatury (rys. 5.19) i ciśnienia (rys. 5.20).

Przedstawiony na wymienionych rysunkach charakter krzywych łatwo jest wyjaśnić za pomocą cieplnej teorii samozapłonu.

