

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**А.И. Сечин, В.А. Перминов, О.Б. Назаренко,
Ю.А. Амелькович, А.А. Сечин, Т.А. Задорожная**

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2020

УДК 662.1/4(075.8) + 662.61(075.8)

ББК 24.54я73

Т33

Т33

Теория горения и взрыва: учебное пособие / А.И. Сечин, В.А. Перминов, О.Б. Назаренко и др.; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 162 с.

В пособии рассмотрены физические и химические основы процессов горения и взрыва, а также виды горения и механизмы возникновения и распространения пламени; раскрыта сущность показателей пожаровзрывоопасности веществ; изложены тепловая и цепная теории самовоспламенения и взрыва, теории распространения и прекращения горения, теория детонации.

Пособие подготовлено в отделении контроля и диагностики ИШНКБ, соответствует программе дисциплины и предназначено для студентов ОКД, обучающихся по направлению 20.03.01 «Техносферная безопасность».

УДК 662.1/4(075.8) + 662.61(075.8)

ББК 24.54я73

Рецензенты

Кандидат технических наук, преподаватель кафедры оперативного управления мероприятиями РСЧС и ГО ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России»

В.О. Суханов

Кандидат физико-математических наук, заведующий учебной лабораторией кафедры физической и вычислительной механики механико-математического факультета НИ ТГУ,

Д.П. Касымов

© ФГАОУВО НИ ТПУ, 2020

© Сечин А.И., Перминов В.А.,

Назаренко О.Б., Сечин А.А.,

Амелькович Ю.А., Задорожная Т.А., 2020

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ I. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОРЕНИИ.....	8
Тема 1. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ	8
1.1. Определение процесса горения, необходимые и достаточные условия для горения. Виды горения.....	8
1.2. Основные характеристики пламени. Температура пламени.....	13
1.3. Классификация горючих веществ, окислителей и источников воспламенения. Химические реакции, протекающие при горении	16
Тема 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ	22
2.1. Уравнение материального баланса.....	22
2.2. Расход воздуха на горение	23
2.2.1. Горючее – индивидуальное химическое соединение	24
2.2.2. Горючее – конденсированное вещество неизвестного строения, но с известным элементным составом	25
2.2.3. Горючее – смесь газов	25
2.3. Расчет количества и состава продуктов горения	26
2.3.1. Горючее – индивидуальное химическое соединение	27
2.3.2. Горючее – конденсированное вещество неизвестного строения, но с известным элементным составом	28
Тема 3. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ	30
3.1. Механизмы теплообмена. Уравнение теплового баланса процесса горения.....	30
3.2. Расчет теплоты горения.....	32
3.3. Расчет температуры горения.....	32
РАЗДЕЛ II. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ.....	35
Тема 4. САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ	35
4.1. Элементы цепной теории самовоспламенения. Радикально-цепной механизм процессов окисления и его основные закономерности	35
4.2. Элементы тепловой теории самовоспламенения горючих смесей	39
4.3. Температура самовоспламенения как показатель пожарной опасности. Зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов.....	42

Тема 5. САМОВОЗГОРАНИЕ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ	47
5.1. Механизм процесса самовозгорания веществ	47
5.2. Самовозгорание жиров и масел	50
5.3. Самовозгорание химических веществ.....	52
Тема 6. ВЫНУЖДЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ (ЗАЖИГАНИЕ) ПАРОГАЗОВЫХ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ.....	56
6.1. Зажигание нагретой поверхностью	56
6.1.1. Основные понятия и механизм зажигания	56
6.1.2. Элементы тепловой теории зажигания	58
6.1.3. Особенности зажигания газо- и паровоздушных смесей нагретой поверхностью	61
6.2. Зажигание электрической искрой.....	63
6.2.1. Основные виды и характеристики источников зажигания	63
6.2.2. Элементы тепловой теории зажигания электрической искрой	67
6.3. Минимальная энергия зажигания, зависимость ее от некоторых параметров, практическое применение	71
РАЗДЕЛ III. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ	73
Тема 7. ГОРЕНИЕ ГАЗОВ. УДАРНЫЕ ВОЛНЫ И ДЕТОНАЦИЯ	73
7.1. Общие закономерности кинетического режима горения.....	73
7.2. Элементы тепловой теории распространения пламени.....	76
7.3. Влияние различных факторов на скорость распространения пламени	79
7.4. Горение газов. Ударные волны и детонация	83
7.4.1. Режимы протекания окислительно-восстановительных реакций в горючих системах	83
7.4.2. Предельные режимы нормального (дефлаграционного) горения и методы их оценки для реальных газо- и паровоздушных систем.....	86
7.5. Ударные волны и детонация в газах	92
7.6. Диффузионное горение газов.....	96
Тема 8. ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ	98
8.1. Условия возникновения горения жидкостей.....	98
8.2. Механизм теплового распространения горения.....	102
8.3. Основные характеристики горения жидкости.....	103
Тема 9. ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ	109
9.1. Химические основы процессов термического разложения твердых веществ и материалов	109
9.2. Основные закономерности процессов горения органических твердых горючих материалов.....	114
9.3. Основные характеристики возникновения, распространения пламени и горения твердых органических веществ	118
9.4. Горение металлов	122
9.5. Особенности горения пылевидных веществ	125

Тема 10. ВЗРЫВЫ И ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	128
10.1. Явление взрыва. Типы взрывов. Химический и физический взрывы	128
10.2. Классификация взрывчатых веществ по химическому составу и областям применения	129
10.3. Взрывы и взрывчатые вещества	133
10.3.1. Фугасное и бризантное действия взрыва. Теоретические и экспериментальные методы оценки фугасности и бризантности взрывчатых веществ	133
10.3.2. Оценка чувствительности взрывчатых веществ к механическим воздействиям (удар и трение) и электрическому импульсу	137
 РАЗДЕЛ IV. ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И ПРЕКРАЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ.....	139
 Тема 11. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ГАШЕНИЯ ПЛАМЕНИ.....	139
11.1. Пределные параметры процессов горения. Элементы тепловой теории гашения пламени	139
11.2. Гашение пламени в узких каналах. Огнепреградители	143
 Тема 12. СИСТЕМА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРАКТИКЕ.....	147
12.1. Общие сведения об оценке пожарной опасности веществ и материалов	147
12.2. Классификация пожаровзрывоопасных веществ.....	150
12.3. Условия пожаровзрывобезопасности при использовании веществ и материалов	151
 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
 ГЛОССАРИЙ.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.6
 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1622

ВВЕДЕНИЕ

Горение и взрыв – это процессы в энергоемких системах, при протекании которых существенную роль играют химическое тепло- и газо-выделение, перенос энергии и вещества, фазовые и структурные превращения, в связи с чем процессы горения и взрыва являются предметами изучения в термодинамике, физике высоких давлений и других дисциплинах. В химической физике горение и взрыв рассматриваются как быстропротекающие химические процессы, осложненные неизотермичностью и неизобаричностью; в теории тепло- и массообмена, гидро- и газодинамике горение и взрыв исследуют как процессы переноса с сопутствующими экзотермическими реакциями.

В то же время учение о горении и взрыве представляет собой самостоятельную область знания, т.к. имеет собственный научный аппарат, как экспериментальный, так и теоретический. Он основан на рассмотрении прямых и обратных нелинейных связей между скоростями химических, фазовых и структурных превращений, с одной стороны, и процессов переноса энергии (тепла) и вещества – с другой. Такой подход позволил в свое время вскрыть природу ряда специфических явлений, свойственных процессам горения и взрыва: самовоспламенение, зажигание, инициирование взрыва, самопроизвольное распространение волны химической реакции, распространение пламени и детонации, погасание пламени и др. Горение и взрыв, несмотря на различие во внешних проявлениях, по своей научной сущности – близкие явления. Они различаются лишь ролью газодинамических процессов. Системы, в которых возможны горение и взрыв, обладают общим свойством, о котором упоминалось выше, – высокой энергоемкостью (во многих случаях оба процесса можно инициировать в одних и тех же системах), поэтому горение и взрыв как область знания развиваются в единых рамках.

Современное состояние науки о горении и взрыве обеспечено прочным фундаментом, заложенным в классических работах Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого, Ю.Б. Харитона, К.И. Щелкина, А.С. Компанейца, А.Ф. Беляева, К.К. Андреева и др. Именно в России были выполнены пионерские основополагающие работы по теории горения и детонации, экспериментальной диагностике и физике горения газифицирующихся конденсированных систем, детонации взрывчатых веществ и газов, исследованию экстремального состояния вещества и некоторым другим направлениям.

Наука о горении и взрыве имеет реальные успехи и в практическом применении. Известные еще с древних времен процессы горения опре-

делили развитие цивилизации в целом и многих базовых технических направлений в частности. Благодаря использованию тепла реакций горения возникла и стала развиваться теплоэнергетика; использование высоких температур и энергии расширяющихся газообразных продуктов лежит в основе двигателестроения, транспорта, баллистической техники, пиротехники.

Основная задача курса «Теория горения и взрыва» и, в частности, данного пособия – помочь слушателям при самостоятельном изучении основных закономерностей возникновения и прекращения горения с целью не только глубоко осмыслить сущность процессов, но и научиться управлять ими и эффективно решать научные и технические проблемы обеспечения пожаровзрывобезопасности различных объектов. Это в современных условиях является весьма актуальным в связи с увеличением числа аварий, террористических актов и других подобных явлений. Проработка материала лекций потребует «реанимации» знаний, полученных ранее при изучении курсов «Информатика», «Химия», «Физика», «Высшая математика», «Ноксология». В свою очередь, то, что будет освоено слушателями, составит соответствующую базу для изучения последующих дисциплин: «Безопасность жизнедеятельности», «Пожаровзрывозащита», «Пожарная безопасность технологических процессов», «Пожарная тактика», «Здания, сооружения и их устойчивость при пожаре» «Управление техносферной безопасностью», «Оценка воздействия на окружающую среду», «Математическое моделирование процессов в чрезвычайных ситуациях».

Раздел I

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГОРЕНИИ

Тема 1

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

1.1. Определение процесса горения, необходимые и достаточные условия для горения. Виды горения

В середине XVIII в. М.В. Ломоносов впервые высказал предположение о том, что процесс горения – это процесс взаимодействия горючего вещества с кислородом воздуха, т.е. окисление. Французский ученый А. Лавуазье в 1772–1776 гг. экспериментально подтвердил это. В 1883 г. французские химики Маляр и Ле-Шателье измерили нормальную скорость распространения пламени. Выдающийся вклад в создание и развитие теории горения внесли представители русской и советской школы. Наш соотечественник, физик и метеоролог В.А. Михельсон, в начале 1900-х гг. установил зависимость скорости распространения фронта пламени от состава горючей смеси, заложил основы тепловой теории взрывного горения, развил теорию горения газа в горелке Бунзена.

Основоположник советской школы горения, лауреат Нобелевской премии, академик Н.Н. Семенов разработал теорию разветвленных цепных реакций и теплового самовоспламенения (взрыва). Академик Я.Б. Зельдович и профессор Д.А. Франк-Каменецкий создали теорию распространения пламени. Основопологающие исследования наших ученых получили всемирное признание.

Горение – это быстропротекающий (секунды или доли секунд) окислительно-восстановительный, экзотермический, самоподдерживающийся процесс, часто сопровождающийся свечением и образованием пламени.

Отсутствие какого-либо из указанных признаков будет свидетельствовать о том, что рассматриваемый процесс к горению не относится, например: коррозия металлов, свечение электрической лампочки, фосфоресценция и т.п.

В понятие «горение» не входят медленные реакции (низкотемпературное окисление, биохимическое окисление) и очень быстрые (взрывчатые превращения). Горение происходит не только за счет образования оксидов, но также за счет образования фторидов, хлоридов и нитридов.

Установлено, что в качестве окислителя в реакциях горения могут выступать кислородсодержащие ангидриды, соли и кислоты элементов переменной валентности (серы, азота, хрома, марганца, хлора и др.).

Реакции окисления экзотермичны, следовательно, при горении выделяется большое количество теплоты. Этим обусловлена высокая температура процессов горения, например: древесины – 700–800 °С, нефтепродуктов – 1300–1500 °С. Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в 2–4 раза, т.е. скорость реакции окисления должна быть высокой. Отсюда следует, что в основе процессов горения лежат высокоскоростные и высокотемпературные реакции окисления. При горении образуются нагретые до высокой температуры летучие продукты: CO₂, H₂O, CO и др. Плотность раскаленных продуктов горения в 3–5 раз меньше плотности окружающего воздуха. Поэтому они вытесняются свежим воздухом вверх, т.е. над очагом горения существует непрерывно поднимающийся вверх конвективный поток горячей парогазовой смеси продуктов горения. Истечение конвективного потока и поступление свежего воздуха в зону горения представляют собой две составные части единого процесса газообмена очага горения с окружающей средой. Этот процесс также называется массообменом, поскольку любой газ, как известно, имеет массу. Таким образом, между очагом горения и окружающей средой происходит обмен теплотой и газом в результате образования и движения конвективного потока продуктов горения. Этот процесс называется конвективным тепло- и газообменом (массообменом).

Часть теплоты реакции горения выделяется в виде световых и невидимых инфракрасных волн – светового и теплового излучения. Лучистый тепловой поток распространяется во все стороны от очага пожара. Большая его часть воспринимается окружающими предметами. Часть его уходит вверх с конвективным потоком и падает вниз на поверхность горящего вещества. Нагреваясь под воздействием лучистого теплового потока, горючее вещество разлагается и испаряется с выделением горючих летучих продуктов, которые непрерывно поступают в зону горения, смешиваясь при этом со свежим воздухом. Эта зона горения получила название – пламя.

Пламя – газовый объем, в котором непосредственно происходит реакция горения. Пламя, как правило, излучает свет, лишь в редких случаях оно невидимо, например при горении водорода. Наиболее высокотемпературная часть пламени, где протекают окислительно-восстановительные реакции, называется реакционной зоной, или **фронтом пламени**.

Снизу в пламя поступает газо- и парообразное горючее, а вверх уходят продукты горения. Но пламя – это несовершенный химический реактор. Из-за большой скорости массообмена и плохого смешивания газы и пары не успевают прореагировать с кислородом полностью. Поэтому часть углерода, нагретого до высокой температуры, освобождается от водорода и гетероатомов (азота, серы и др.) и конденсируется с образованием раскаленных частичек сажи, которые излучают и свет, и теплоту. Кроме частичек сажи, в пламени теплоту излучают также молекулы трехатомных газов – CO_2 , H_2O и др. Лучистый и конвективный тепловые потоки в сумме составляют единый процесс теплообмена очага горения с окружающей средой.

Таким образом, горение характеризуется следующими особенностями:

1. Наличием горючего вещества (твердого, жидкого, газообразного) и окислителя (в большинстве случаев – кислорода воздуха).

2. Наличием пламени, в котором протекает большинство подготовительных процессов, а также высокоскоростные и высокотемпературные (до $2000\text{ }^\circ\text{C}$) процессы окисления.

3. Выделением в зоне пламени лучистой теплоты и конвективным потоком теплоты и газов.

4. Протеканием предпламенных подготовительных процессов, в результате чего процесс горения является самоподдерживающимся.

Необходимым и достаточным условием для возникновения горения является наличие **трех** компонентов: **горючее вещество** + **окислитель** (для пожаров, как правило, кислород воздуха) + **источник воспламенения**. После возникновения горения источником воспламенения далее является само пламя. Графическим изображением этого условия является классический «треугольник горения» (рис. 1.1.). Исключение какой-либо вершины этого треугольника разрушает его, т.е. горение становится просто невозможным. Это используется на практике для предотвращения и тушения пожаров.

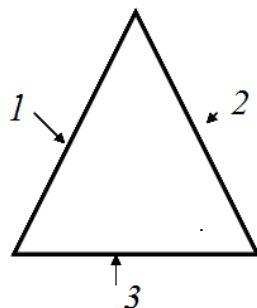


Рис. 1.1. Классический «треугольник горения»: 1 – горючее вещество; 2 – окислитель; 3 – источник зажигания

Виды горения

В газообразных горючих системах все подготовительные и собственно процессы горения протекают в пламени. Поэтому для предварительно перемешанных газовых смесей понятия *горение* и *пламя* часто отождествляют и используют как синонимы. При горении конденсированных систем (жидких и твердых) подготовительные процессы (нагревание, плавление, испарение, термическое разложение) протекают вне пламени, непосредственно на поверхности горящего вещества. Поэтому, в зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси, различают гомогенное и гетерогенное горение.

Гомогенное горение – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии. Наиболее широко распространено гомогенное горение газов и паров в воздухе, последние могут быть предварительно перемешаны или же нет.

Гетерогенное горение – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в различных агрегатных состояниях, горение происходит на поверхности раздела фаз (твердое тело – газ, жидкость – газ). При этом конденсированная фаза должна иметь высокую температуру кипения, чтобы при температуре горения практически не происходило ее испарения. Примерами являются горение антрацита, кокса, древесного угля, нелетучих металлов. Часто при гетерогенном горении пламя отсутствует. Беспламенное горение называют **тлением**. На пожарах гомогенное горение твердых горючих материалов на заключительной стадии после выгорания летучих веществ переходит в гетерогенное догорание карбонизованных остатков (угля).

В процессе горения, как и в любом химическом процессе, можно выделить два этапа: первый – создание молекулярного контакта между окислителем и горючим веществом в результате их смешения (диффузии), второй – взаимодействие молекул с образованием продуктов реакции (химическая реакция). В зависимости от соотношения скоростей этих двух этапов выделяют диффузионный и кинетический режимы горения.

Кинетическое горение – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются только скоростью химического взаимодействия молекул окислителя и горючего вещества.

Диффузионное горение – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются только скоростью диффузии молекул. На практике реализуются случаи, когда скорости двух вышеупомянутых процессов соизмеримы. Тогда говорят о смешанном или промежуточном режиме горения.

По газодинамическим параметрам, в зависимости от характера течения газового потока, различают ламинарное и турбулентное горение.

Ламинарное (от лат. *lamina* – слой, пластина) **горение** – процесс, при котором массообмен и перенос происходят путем молекулярной диффузии. При этом наблюдается спокойное, безвихревое пламя устойчивой геометрической формы.

Турбулентное (от лат. *turbulenze* – вихрь) **горение** – процесс, при котором массообмен и перенос осуществляются не только за счет молекулярной, но и турбулентной диффузии в результате макроскопического вихревого движения газовых слоев горючей смеси. Пламя при этом неустойчиво, постоянно меняет свою форму.

Газодинамический режим горения зависит от линейной скорости горючего вещества или смеси и характеризуется критерием Рейнольдса (мера отношения сил инерции и внутреннего трения в потоке):

$$Re = \frac{vd\rho}{\eta}, \quad (1.1)$$

где v – линейная скорость газового потока, м/с; d – характерный размер потока, м; ρ – плотность газа, кг/м³; η – динамический коэффициент вязкости, Н·с/м².

Ламинарный режим наблюдается при значениях $Re < 2300$ – 2600 , при величинах 2300 – $2600 < Re < 10000$ режим переходный, а при $Re > 10000$ – турбулентный. Во всех случаях толщина δ фронта пламени принимает значения $\delta_{\text{лам}} < \delta_{\text{перех}} < \delta_{\text{тур}}$.

Наличие процессов конвекции играет огромную роль в процессе развития горения. Причиной свободной конвекции является сила тяжести. При горении в воздухе высокотемпературные продукты сгорания поднимаются вверх под действием подъемной силы в поле силы тяжести. Возникает естественная (свободная) конвекция. Образуется восходящий поток воздуха, увлекающий с собой вверх газообразные продукты сгорания, тем самым способствуя дальнейшему процессу горения.

По-иному происходит горение в невесомости, т.е. в отсутствие сил тяжести, например при полёте по инерции космического корабля. В невесомости естественная конвекция возникнуть не может, перемещения газообразных продуктов сгорания и воздуха могут происходить только путем диффузии. При этом подвод кислорода становится недостаточным, газообразные продукты сгорания обволакивают горящее тело и подавляют процесс горения. Таким образом, сила тяжести играет свою незримую, но весьма значительную роль в процессах горения. Непосредственно выявить воздействие силы тяжести на характеристики го-

рения, к сожалению, невозможно, поскольку оно скрыто за вторичными явлениями и проявляется опосредованно. Поэтому при фундаментальных исследованиях горения необходимы эксперименты в невесомости, где не действует сила тяжести.

По типу распространения в газовой смеси можно выделить **стационарное** и **нестационарное** горение. При стационарном горении пространственное положение пламени фиксировано, не меняется во времени, пример – пламя бунзеновской горелки. Нестационарное пламя перемещается в пространстве. Для получения стационарного пламени необходима стабилизация пламени, т.е. удерживание его на каком-либо предмете. Стабилизация достигается установкой такого предмета в потоке на выходе из сопла горелки или другого устройства. Приспособление, выполняющее такие функции на реальных теплоэнергетических установках, называется стабилизатором пламени. Как кинетическое, так и диффузионное пламя может быть стационарным или нестационарным. Нестационарное пламя формируется при прерывистом сгорании, например в двигателях внутреннего сгорания.

1.2. Основные характеристики пламени. Температура пламени

Основными характеристиками пламени являются его форма, излучательная способность, температура и цвет.

Форма пламени

Упрощенная схема распределения азота, кислорода, паров горючего вещества и продуктов сгорания для ламинарного диффузионного пламени приведена на рис. 1.2. Кислород из окружающей среды диффундирует в реакционный слой на поверхности пламени через все расширяющийся слой продуктов сгорания 2, вследствие чего фронт пламени (в момент формирования) искривляется и приобретает конусообразную (колоколообразную) форму.

Подобная форма описывается уравнением

$$(h/H) = 1 - (r/R) + (r/R)^2 \ln(r/R)^2, \quad (1.2)$$

где H и R – максимальные высота и радиус пламени; h и r – расстояние от поверхности пламени до его основания и оси соответственно.

Максимальная высота пламени равна

$$H = \beta \rho u R^2 / 4DC_{O_2}, \quad (1.3)$$

где β – стехиометрический коэффициент перед окислителем в реакции горения; ρ – плотность горючего вещества; u – линейная скорость горения; R – радиус горелки или образца; D – коэффициент диффузии кислорода; C_{O_2} – концентрация кислорода в окружающей среде.

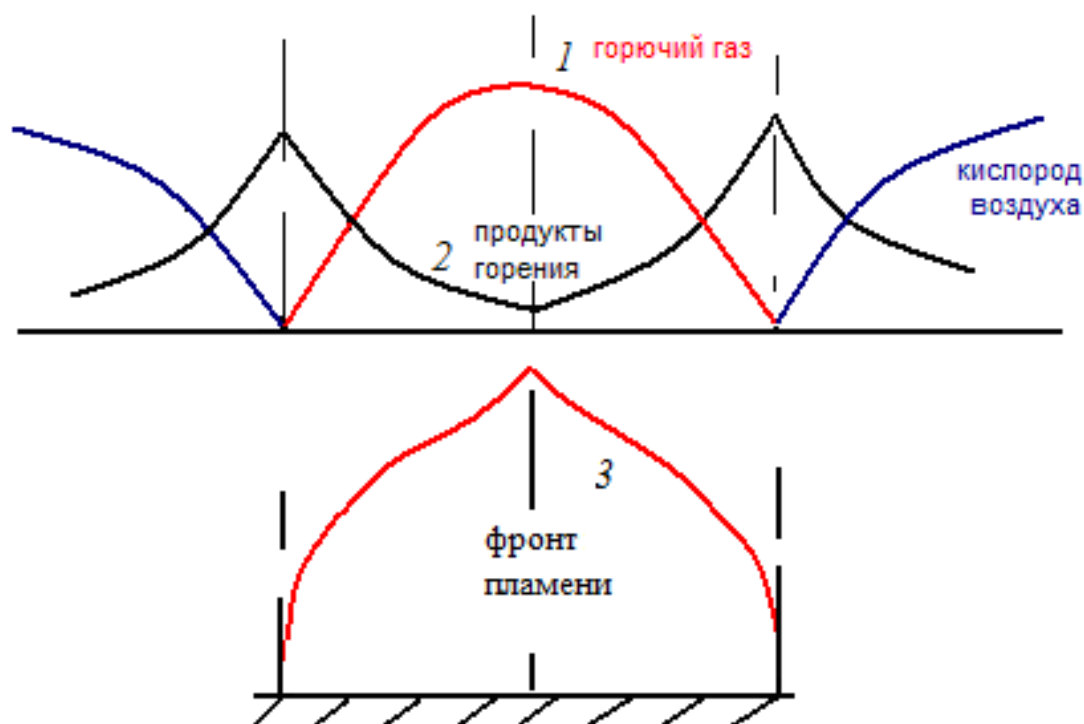


Рис. 1.2. Схема распределения концентраций в ламинарном диффузионном пламени: 1 – горючий газ; 2 – продукты сгорания; 3 – фронт пламени

Для пламён, из которых происходит выделение значительного количества несгоревших частиц в виде дыма, понятие *высота пламени* теряет свою определенность (т.к. трудно определить границу сгорания газообразных продуктов в вершине пламени), а форма пламени не является колоколообразной. С увеличением диаметра образца в конусообразном пламени происходят продольные пульсации и высота пламени периодически меняется. С увеличением диаметра образца высота пламени растет, а отношение высоты пламени к диаметру образца сначала быстро убывает, а в области больших диаметров почти не меняется.

Излучательная способность пламени

Диапазон теплового излучения пламени составляет 0,1–100 мкм. Человеческий глаз воспринимает только очень малую часть спектра. Видимый свет охватывает колебания с длинами волн от 0,396 до

0,760 мкм. Количество выделяемой при горении световой энергии весьма мало. Например, «световой» КПД абсолютно черного тела при температуре 2000 °С составляет всего 0,7 %.

Согласно закону Стефана – Больцмана, общее количество лучистой энергии, излучаемой во всем диапазоне длин волн теплового излучения, пропорционально четвертой степени абсолютной температуры:

$$I = \sigma T^4, \quad (1.4)$$

где $\sigma = 5,6687 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) – постоянная Стефана – Больцмана.

Экспериментально показано, что на излучение пламени приходится от 10 до 18 % выделяемой теплоты. В пламени СО около 25 % общей выделяемой энергии расходуется на излучение в окружающую среду. При горении бензина в широком резервуаре (не менее 5 метров) на излучение расходуется до 40 % теплоты, выделяющейся в результате горения.

Температура пламени

При горении твердых и жидких горючих образуется диффузионное ламинарное пламя двух типов. Первый тип (колоколообразное пламя) характерен для прозрачного или слабосветящегося пламени. Максимальная температура в таком пламени наблюдается в его устье. Второй тип пламени не имеет четкой вершины и характерен для светящегося пламени, выделяющего из устья пламени конденсированные частицы (например, углерод). Максимальная температура в пламени этого типа наблюдается в зоне боковой поверхности. В табл. 1.1 приведены температуры пламени некоторых веществ.

Таблица 1.1

Температуры ламинарного диффузионного пламени

Горючее	T , °С, в устье пламени (измерена термопарой)	T , °С, по боковой поверхности пламени (измерена термопарой)
<i>n</i> -гептан	1600	1460
<i>n</i> -октан	1580	1420
Бензол	–	1180
Толуол	–	1200
Этанол	1550	1455
Ацетон	1520	1420
Ферроцен	–	1215
Магний	2200	–
Бензин Б-70	1420	–

1.3. Классификация горючих веществ, окислителей и источников воспламенения. Химические реакции, протекающие при горении

Горючие вещества и материалы классифицируют по химической природе, происхождению, агрегатному состоянию, дисперсности и т.д.

По химической природе горючие вещества и материалы подразделяются на два основных класса – органические и неорганические. Такое подразделение весьма условно, поскольку многие органические вещества содержат как в химически связанном виде, так и в виде примесей неорганические компоненты, нелетучая часть которых остается в виде золы, шлаков и т.п.

Органические горючие вещества – это все вещества на основе углерода, представляющие собой материалы растительного, животного происхождения или же ископаемые вещества, т.е. добываемые из недр земли. Все они применяются как в натуральном виде, т.е. сразу после их заготовки или добычи, так и после соответствующей переработки. К горючим веществам растительного и животного происхождения, применяемым в натуральном виде, относятся древесина, растительные волокна: джут, хлопок, пенька, растительные и животные жиры и масла, лакообразующие смолы и т.п. К переработанным можно отнести древесный уголь, высыхающие масла типа олиф и т.п.

Неорганические горючие вещества и материалы представляют собой все простые и сложные вещества неорганической природы, способные к реакциям горения. По современной химической классификации – это металлы, неметаллы и их различные производные.

К горючим металлам и их производным относятся все щелочные и щелочноземельные металлы, а также металлы других групп Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева (Al, Ti, Zn, Zr и др.) и их производные (карбиды, сульфиды и т.д.).

К горючим неметаллам и их производным относятся бор, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур, их карбиды, гидриды, сульфиды.

Практически все горючие вещества органической природы окружают человека повсеместно – и в быту, и на производстве, в то время как большинство веществ неорганической природы, в силу их высокой химической активности, встречаются только в условиях производства (в цехах, на складах сырья, промежуточной и конечной продукции, на транспорте и т.п.).

По агрегатному состоянию горючие вещества и материалы подразделяются на газообразные, жидкие и твердые.

Окислители

Окислители – это вещества, атомы которых в химических превращениях принимают электроны. Среди простых веществ к ним относятся все галогены, кислород, азот. Наиболее распространенным в природе окислителем является кислород воздуха. Именно ему человечество обязано широким распространением пожаров на Земле. Воздух содержит 21 % по объему кислорода и 79 % азота. На один объем (моль) кислорода в воздухе приходится $79/21 = 3,76$ объема (моля) азота, который не вступает в реакции горения (исключение составляют реакции горения металлов). Однако азот приходится учитывать при составлении уравнений материального и теплового баланса процессов горения, поскольку часть теплоты расходуется на его нагревание. Горение в воздухе – основной процесс на пожаре, однако во многих технологических процессах используется воздух, обогащенный кислородом, и даже чистый кислород (например: металлургические производства, газовая сварка, резка и т.д.). С атмосферой, обогащенной кислородом, можно встретиться в подводных и космических аппаратах, доменных процессах и т.д. Такие горючие системы имеют повышенную пожарную опасность. Это необходимо учитывать при разработке систем пожаротушения, пожарно-профилактических мероприятий и при пожарно-технической экспертизе пожаров.

Помимо кислорода воздуха и галогенов, окислителями в реакциях горения могут выступать и сложные вещества, например соли кислородсодержащих кислот: нитраты, хлораты и т.п., применяемые в производстве порохов, боевых и промышленных взрывчатых веществ и различных пиротехнических составов.

Источники воспламенения

Источники воспламенения появляются чаще всего в результате:

- 1) тепловых проявлений механической энергии (нагрев трущихся поверхностей, фрикционные искры ударов и трения и т.д.);
- 2) тепловых проявлений электрической энергии (искры от короткого замыкания или электросварки, искровые разряды в электрических цепях и т.д.);
- 3) разрядов статического электричества (в том числе ударов молнии при грозах);
- 4) низкотемпературных реакций окисления при контакте горючих веществ с окислителями – HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другими, при взаимодействии кислорода воздуха с ненасыщенными органическими соединениями (самовозгорание растительных масел, угля, торфа);

5) микробиологического окисления растительных материалов (сена, сенажа, зерна, комбикорма);

б) неосторожного обращения с огнем (брошенные непогашенные спички, окурки, оставленные без присмотра горелки и т.д.).

Источниками воспламенения могут явиться нагретые поверхности промышленного оборудования, бытовых приборов и т.д.

Химические процессы при горении

К химическим процессам в пламени относятся:

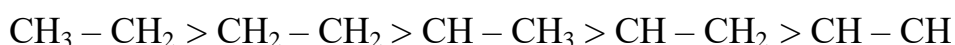
- термическое разложение исходных веществ с образованием более легких продуктов (водорода, оксидов углерода, простейших углеводородов, воды и т.д.); происходит в зоне на подходе к зоне пламени (горения);

- термоокислительные превращения продуктов разложения с выделением теплоты и образованием продуктов полного (диоксида углерода и воды) и неполного горения (оксида углерода, сажи, копоти, смол и др.); протекают во фронте пламени;

- диссоциация продуктов горения;
- ионизация.

Термическое разложение исходных соединений

На процесс термического разложения влияют в первую очередь температура и продолжительность нагревания. Существенную роль может играть поверхность приемника или трубки: железо и никель ускоряют процесс разложения путем инициирования гетерогенных реакций на поверхности. Стекло, кварц, хром и высокохромированные стали не обладают таким поверхностным каталитическим действием. Чем выше температура и ниже давление, тем сильнее возрастает выход газообразных продуктов. Экспериментально установлено, что процессы разложения органических соединений протекают за время порядка 0,001 секунды. На начальных стадиях обычно рвутся химические связи с наименьшей энергией разрыва. Энергия разрыва С–С-связи в парафиновых углеводородах уменьшается в следующем порядке:



По увеличению термической стабильности углеводороды можно расположить в следующий ряд:

n-парафины < разветвленные парафины < циклопарафины <
< ароматические << полициклические ароматические.

С ростом молекулярной массы термическая стойкость углеводородов падает. Парафины с двумя или несколькими атомами углерода в молекуле начинают заметно разлагаться уже при температуре 400–600 °С.

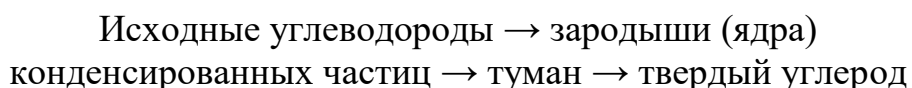
При термическом разложении углеводородов протекают многочисленные сопутствующие реакции, в результате которых образуются этан, этилен, ацетилен. Например, при крекинге метана может реализоваться «цепочка»



Продуктами разложения этана при 575 °С являются водород и этилен; пропана – этилен, метан, пропилен, водород и этан. Основной механизм всех реакций, протекающих в предпламенной зоне, – радикально-цепной. Первичной реакцией является образование метильного или этильного радикалов CH_3 , C_2H_5 , которые реагируют с молекулой исходного углеводорода, чем и поддерживается реакция передачи цепи.

Превращения продуктов разложения

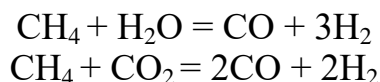
Основными реакциями в данном случае являются образование углерода в пламени, реакции метана и водяного газа. Под углеродом понимают конденсированные углеродистые продукты, иногда называемые дымом, сажой, смолой, коксом. Образуются они при пиролизе углеводородов. Чем больше ненасыщенных углеводородов образуется в предпламенной зоне, тем больше вероятность образования сажи. Схему образования углерода в пламени можно представить следующим образом:



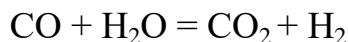
Частицы углерода представляют собой полимерные продукты с небольшим содержанием водорода, которые образуются по радикально-цепному механизму. Например, при горении ацетилена возможны следующие процессы, ведущие к образованию углерода: а) уплотнение ароматической структуры; б) разрушение ароматической структуры с образованием ацетилена и радикалов; в) превращения ацетилена, минуя ароматические структуры; г) превращения ацетилена с циклизацией с последующим уплотнением. В образовании углерода в общем случае могут принимать участие такие продукты, как диацетилен, метилацетилен, винилацетилен, полиацетилены, атомарный водород, ацетиленовые радикалы CH , C_2 , $\cdot\text{C}_2\text{H}$, $\cdot\text{C}_4\text{H}_3$, фенилацетилен, стирол. В низкотемпературных пламени и зонах значительную роль в механизме образования углерода играют ароматические соединения, а при более высоких температурах – ацетилен и его производные.

Реакции метана и водяного пара

Образование метана может происходить в результате взаимодействия водорода с CO, CO₂, а также непосредственно с углеродом. Повышение давления и понижение температуры способствуют образованию метана. Далее метан участвует в реакциях



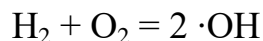
Реакция водяного газа



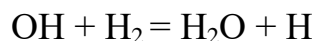
протекает с заметной скоростью в присутствии твердого катализатора.

Процессы окисления

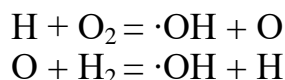
Окисление водорода протекает по радикально-цепному механизму: зарождение цепи:



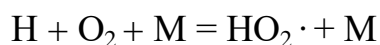
продолжение цепи:



разветвление цепи:



обрыв цепи в объеме (M – молекула):

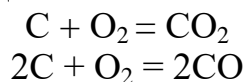


обрыв на стенке:

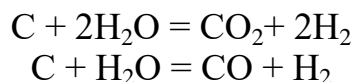


Окисление углерода, образующегося в пламени, происходит за счет трех процессов:

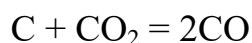
реакций углерода с кислородом:



взаимодействия с парами воды:



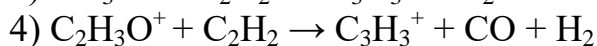
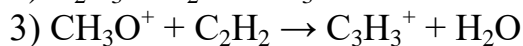
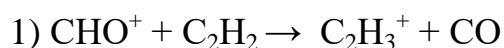
и взаимодействия с оксидом углерода



Таким образом, все рассмотренные реакции, происходящие в различных зонах пламени, являются радикально-цепными.

Процессы ионизации в пламени

Существование заряженных частиц в пламени впервые обнаружил Вольта. Он установил, что тела, несущие электростатический заряд, могут разряжаться при соприкосновении с пламенем. Это явление в дальнейшем изучали, однако причины аномально высокой ионизации в некоторых пламенах все еще окончательно не выяснены. Установлено, что концентрация ионов наибольшая во фронте пламени. Очевидно, своим происхождением ионы обязаны скорее химическим процессам в зоне химической реакции, чем термическим соударениям, и эти процессы являются сильно неравновесными, поскольку протекают в условиях высоких температур и за очень малое время (доли секунды). Ниже приведена схема (одна из многих) подобного процесса химиоинициации для пламени ацетилена:



Все эти реакции экзотермические, так что в принципе ионы углеводородного пламени, в конце концов, должны превратиться в ионы H_3O^+ .

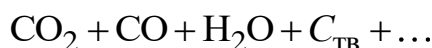
Тема 2

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

2.1. Уравнение материального баланса

Баланс (от фр. *balance* – весы) – совокупность показателей для оценки какого-либо явления путем сопоставления или противопоставления отдельных его сторон. Для процессов массо- и теплообмена баланс – это математическое выражение закона сохранения массы или энергии, которое связывает значения массы или теплоты исходных (приход) и конечных (расход) веществ. При этом приход всегда равен расходу.

В процессах горения исходными веществами являются горючее и окислитель, а конечными – продукты горения (ПГ), рис. 2.1. Последние представляют собой многокомпонентную смесь



или в общем виде

$$\text{ПГ}_1 + \text{ПГ}_2 + \dots + \text{ПГ}_i = \sum \text{ПГ}_i.$$

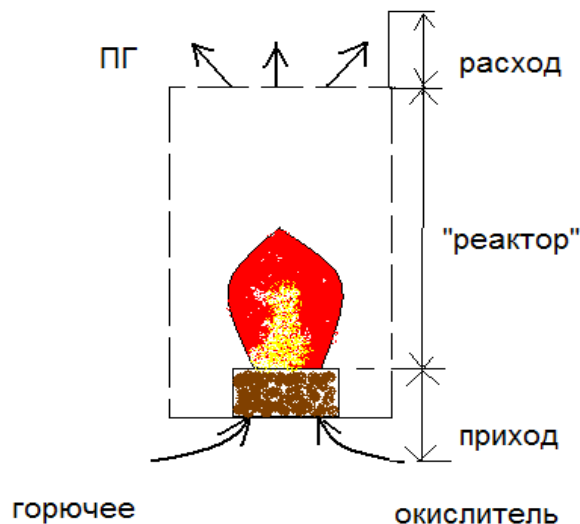


Рис. 2.1. Схематическое изображение материального баланса процесса горения

С учетом прихода и расхода для материального баланса можно записать:

$$\text{Горючее} + \text{Окислитель} = \text{Продукты горения.}$$

После расчета стехиометрических коэффициентов уравнение материального баланса процесса горения будет иметь следующий вид:

$$n_{\text{Гор}}(\text{Гор}) + n_{\text{Ок}}(\text{Ок}) = \sum m_i \Pi \Gamma_i,$$

где Гор и Ок – химические формулы горючего и окислителя; $\Pi \Gamma_i$ – химическая формула i -го продукта горения; $n_{\text{Г}}$, $n_{\text{Ок}}$, m_i – стехиометрические коэффициенты при соответствующих исходных и конечных веществах.

Данное уравнение является обобщенным выражением материального баланса любой химической реакции окисления. Оно не несет информации о промежуточных стадиях процесса, которых может быть великое множество, а выражает только начальное и конечное состояния системы. Поэтому его называют также суммарным (или брутто-уравнением) уравнением реакции горения. Для решения многих инженерно-технических задач этого уравнения бывает достаточно. Рассмотрим расчетные методы определения отдельных составляющих материального баланса процессов горения.

2.2. Расход воздуха на горение

Удельным теоретическим объемом воздуха ($V_{\text{в}}^{\circ}$) называется минимальный его объем, необходимый для полного сгорания единицы массы (или одного киломоля) горючего вещества при нормальных условиях ($T^{\circ}=273,15 \text{ К}$, $P^{\circ}=1 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Теоретическое количество воздуха (или другого окислителя) рассчитывают по уравнению материального баланса реакции горения с учетом стехиометрических коэффициентов. Воздух состоит из азота, кислорода, водорода, углекислого и инертных газов. При расчетах водород, углекислый и инертные газы (их около 1 % об.%) добавляют к азоту, которого в воздухе 78 % об. Поэтому принимают, что воздух состоит из 21 % об. кислорода и 79 % азота. Легко посчитать, что на 1 объем кислорода приходится 3,76 объема азота ($79 : 21 = 3,76$). Таким образом, состав воздуха в уравнениях реакций горения – ($\text{O}_2 + 3,76 \text{ N}_2$).

Общее уравнение материального баланса процесса горения в воздухе выглядит следующим образом:

$$\text{Гор} + \beta(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) = \sum m_i[\Pi \Gamma_i] + \beta \cdot 3,76\text{N}_2.$$

Алгоритм расчета теоретического количества воздуха зависит от агрегатного состояния вещества и его химической природы. Для удоб-

ства вычислений горючие вещества подразделяют на три основные группы:

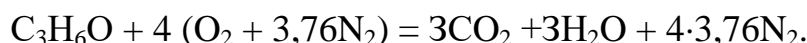
1 – индивидуальные химические соединения с известной химической формулой (метан, ацетон, спирты и т.д.);

2 – конденсированные горючие вещества неизвестного химического строения, но с известным элементным составом (элементный состав отражает содержание в веществе химических элементов С, Н, О, S, N, Cl и др. в % масс.);

3 – смесь газов или паров.

2.2.1. Горючее – индивидуальное химическое соединение

В этом случае теоретический объем воздуха V_B° определяют непосредственно из уравнения материального баланса с помощью известного следствия из закона Авогадро. Рассмотрим расчет на примере ацетона. Уравнение реакции горения ацетона в воздухе –



По уравнению на 1 кмоль ацетона расходуется $4(1+3,76) = 19,04$ кмоль воздуха, значит, $n_B = 19,04$ кмоль/кмоль ацетона (или m^3/m^3 для пара). Известно, что 1 кмоль газа при нормальных условиях занимает объем $22,4 m^3$, поэтому необходимый объем воздуха на 1 кмоль ацетона будет равен

$$V_B^\circ = 22,4 \cdot 19,04 = 426,5 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Молекулярная масса ацетона $M_{\text{ац}} = 12 \cdot 3 + 6 + 16 = 58$ г/моль, т.е. масса 1 кмольа равна 58 кг, отсюда в расчете на 1 кг ацетона

$$V_B^\circ = 426,5/58 = 7,35 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

В табл. 2.1 приведены результаты выполненных вычислений.

Таблица 2.1

Теоретический расход воздуха на горение ацетона

n_B° , кмоль/кмоль	n_B° , m^3/m^3	V_B° , $m^3/\text{кмоль}$	V_B° , $m^3/\text{кг}$
19,04	19,04	426,5	7,35

Как видно из таблицы, величина V_B° зависит от ее размерности. В общем виде ход приведенных вычислений можно записать с помощью простых формул:

$$n_B^\circ = \beta \cdot (1 + 3,76) = 4,76 \cdot \beta \text{ (кмоль/кмоль),}$$

где β – стехиометрический коэффициент воздуха (кислорода) в уравнении материального баланса;

$$V_B^\circ = 22,4 \cdot 4,76 \cdot \beta = 106,6 \cdot \beta \text{ (м}^3 \text{/кмоль);}$$

$$V_B^\circ = 106,6 \beta / M_T \text{ (м}^3 \text{/кг),}$$

где M_T – молекулярная (атомная) масса горючего (кг/кмоль).

Если нужно привести теоретический объем воздуха к условиям, отличным от нормальных, то используется известная формула объединенного газового закона

$$P^\circ V_B^\circ / T^\circ = P V_B^t / T,$$

где $T^\circ = 273 \text{ К}$, $P^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; P и T – заданные давление и температура.

2.2.2. Горючее – конденсированное вещество неизвестного строения, но с известным элементным составом

Таковыми веществами являются, например, древесина, торф, каменный уголь, полимеры и др. При их горении кислород воздуха расходуется на окисление элементов С, Н, S и др. Здесь при определении V_B° необходимо обязательно учитывать кислород, содержащийся в самом веществе.

Теоретический объем воздуха для конденсированного вещества равен сумме теоретических объемов воздуха на горение каждого элемента:

$$V_B^\circ = V_B^\circ_{[C]} \cdot [C] / 100 + V_B^\circ_{[H]} \cdot [H] / 100 + \\ + V_B^\circ_{[S]} \cdot [S] / 100 - V_B^\circ_{[O]} \cdot [O] / 100, \text{ м}^3 \text{/кг,}$$

где $V_B^\circ_{[i]}$ – теоретические объемы воздуха, необходимые для горения элементов С, Н и S ($\text{м}^3 \text{/кг}$); $V_B^\circ_{[O]}$ – объем воздуха, в котором содержится 1 кг кислорода ($\text{м}^3 \text{/кг}$); [C], [H], [S], [O] – содержание элементов в горючем веществе (% масс.) соответственно.

Теоретическое количество воздуха для каждого элемента определяется с помощью рассмотренных ранее выражений.

2.2.3. Горючее – смесь газов

Наиболее распространенные горючие газовые смеси – ископаемые (природный, попутный нефтяной) и промышленные (доменный, коксовый, генераторный и т.п.) газы. Они содержат CH_4 , C_2H_6 , H_2O , CO , H_2 , N_2 и другие вещества. Состав газов выражается обычно в объемных процентах.

Алгоритм расчета объема воздуха для каждого горючего компонента находят следующим образом (см. выше): рассчитывают теоретический объем воздуха с учетом его концентрации в смеси; полученные величины суммируются:

$$V_B^0 = \frac{4,76}{100} \left(\sum_{i=1}^k \beta_i \varphi_i - \varphi_{O_2} \right) = \frac{\sum_{i=1}^k \beta_i \varphi_i - \varphi_{O_2}}{21}, \text{ м}^3 / \text{м}^3,$$

где β_i – стехиометрический коэффициент при воздухе в уравнении горения i -го компонента горючей смеси; φ_i и φ_{O_2} – концентрации i -го горючего компонента и кислорода в смеси (% об.); k – число горючих компонентов в смеси.

На реальных пожарах количество участвующего в открытом горении воздуха больше теоретического.

Коэффициент избытка воздуха α – отношение объема воздуха, практически расходуемого на горение, к теоретическому объему, необходимому для полного сгорания:

$$\alpha = V_B^{\text{пр}} / V_B^{\circ}.$$

Коэффициент избытка воздуха показывает, во сколько раз реальный расход воздуха больше теоретического. Для горючих смесей стехиометрического состава коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$, т.е. реальный расход воздуха, приведенный к нормальным условиям, равен теоретическому. При $\alpha > 1$ горючую смесь называют **бедной** по горючему компоненту, а при $\alpha < 1$ – **богатой**. В бедной смеси имеется избыток воздуха, который не расходуется и переходит в продукты горения. Разность между практическим и теоретическим объемами называется **избытком воздуха**. Его можно вычислить по формуле

$$\Delta V_B = V_B^{\text{пр}} - V_B^{\circ}.$$

Диффузионное горение большинства горючих материалов возможно только до определенной пороговой концентрации кислорода (для большинства органических веществ – до 12–16 % об. O_2). Зная содержание кислорода в продуктах горения $\varphi_{O_2}^{\text{пр}}$, можно определить коэффициент избытка воздуха на реальном пожаре:

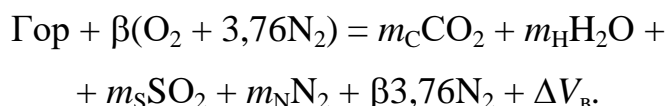
$$\alpha = 21 / (21 - \varphi_{O_2}^{\text{пр}})$$

и далее – практический расход воздуха на горение.

2.3. Расчет количества и состава продуктов горения

Состав продуктов горения зависит от химической природы горючего материала и условий его горения. Практически повсеместно органические вещества горят с образованием продуктов полного и неполного горения.

К продуктам полного горения относятся: диоксид углерода CO_2 , образующийся при горении углерода, разложении карбонатов и т.д.; водяной пар, образующийся при горении водорода и испарении влаги исходного вещества, сернистый ангидрид SO_2 и азот N_2 – продукты горения соответственно серо- и азотсодержащих соединений. Все они не горючи и не могут поддерживать горение. Продукты неполного горения – это оксид углерода (CO), сажа, продукты термоокислительного разложения (газы, смолы и т.п.). Неорганические вещества сгорают, как правило, до соответствующих оксидов. Реальный выход продуктов горения количественно установить невозможно из-за чрезвычайной сложности их состава, поэтому материальный баланс процесса горения рассчитывается в предположении, что вещество сгорает полностью до конечных продуктов. При этом в состав продуктов горения включаются также азот воздуха, израсходованного на горение, и избыток воздуха при $\alpha > 1$. Вычисление количества продуктов горения базируется на уравнении материального баланса процесса горения следующего вида:



Алгоритм расчета зависит от состава и агрегатного состояния горючего вещества.

2.3.1. Горючее – индивидуальное химическое соединение

Теоретический выход продуктов горения $V_{\text{пр}}^{\circ}$ при нормальных условиях определяется непосредственно из уравнения реакции горения.

Для твердых и жидких веществ:

$$V_{\text{пр}}^{\circ} = (m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + m_{\text{S}} + m_{\text{N}} + \beta 3,76) \cdot 22,4 / M \quad (\text{м}^3 / \text{кг}).$$

Для газов

$$V_{\text{пр}}^{\circ} = m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + m_{\text{S}} + m_{\text{N}} + \beta 3,76 \quad (\text{м}^3 / \text{м}^3).$$

При $\alpha > 1$ общий практический объем продуктов горения равен

$$V_{\text{пр}}^{\text{пр}} = V_{\text{в}}^{\circ} + \Delta V_{\text{в}}$$

Объем продуктов горения от нормальных условий к любым другим может быть приведен по известной формуле. Состав продуктов горения:

теоретический – $\varphi_i^{\circ} = V_i^{\circ} / V_{\text{пр}}^{\circ} \cdot 100$, % об;

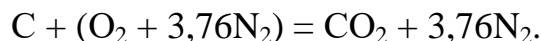
практический – $\varphi_i = V_i^{\circ} / V_{\text{пр}}^{\text{пр}} \cdot 100$

и

$$\varphi_{\text{в}} = \Delta V_{\text{в}} / V_{\text{пр}}^{\text{пр}} \cdot 100 \quad (\% \text{ об}).$$

2.3.2. Горючее – конденсированное вещество неизвестного строения, но с известным элементным составом

В случае, когда конденсированное вещество неизвестного строения, но с известным элементным составом, теоретический выход продуктов горения определяется как сумма продуктов горения каждого элемента, входящего в состав вещества. Для углерода



Теоретический выход диоксида углерода и азота в расчете на 1 кг углерода по уравнению горения будет равен

$$V_{CO_2}^{\circ} = m_C \cdot 22,4 / M_C = 1 \cdot 22,4 / 12 = 1,87 \text{ м}^3 / \text{кг};$$

$$V_{N_2}^{\circ} = \beta \cdot 3,76 \cdot 22,4 / M_C = 1 \cdot 3,76 \cdot 22,4 / 12 = 7,0 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Аналогично вычисляются объемы продуктов горения на 1 кг водорода и серы. Если в самом веществе содержится кислород, то на такое же количество соответственно снижается расход кислорода на горение и эквивалентное ему количество азота в продуктах горения. Это в расчете на 1 кг кислорода в веществе при нормальных условиях составит

$$- V_{N_2}^{\circ} = 3,76 \cdot 22,4 / M_{O_2} = 3,76 \cdot 22,4 / 32 = - 2,63 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Органический азот переходит в продукты горения в молекулярном виде, объем его 1 кг будет равен

$$V_{N_2}^{\circ} = 22,4 / 28 = 0,8 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Аналогично для влаги W (% масс.), содержащейся в горючем веществе,

$$V_{H_2O}^{\circ} = 22,4 / 18 = 1,24 \text{ (м}^3 / \text{кг)}.$$

Полученные значения выходов продуктов горения элементов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Теоретический выход продуктов горения элементов

Элемент	Объем продуктов горения (м ³) на 1кг вещества			
	CO ₂	N ₂	H ₂ O	SO ₂
C	1,87	7,0	–	–
H	–	21,0	11,21	–
S	–	2,63	–	0,7
O	–	–2,63	–	–
N	–	0,80	–	–
Влага	–	–	1,24	–

Используя данные этой таблицы, можно вычислить объем продуктов горения любого вещества с известным элементным составом. Общий теоретический выход продуктов горения ($\alpha = 1$) будет равен

$$V_{\text{пр}}^{\circ} = -V_{\text{CO}_2}^{\circ} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + V_{\text{SO}_2}^{\circ} + V_{\text{N}_2}^{\circ}, \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Если горение происходит в избытке воздуха ($\alpha > 1$), то практический объем продуктов горения должен включать в себя избыток воздуха. Располагая такими данными, нетрудно вычислить состав продуктов горения.

Для случая, когда горючее – смесь газов, количество и состав продуктов горения в этом случае вычисляются, исходя из уравнения реакции горения каждого горючего компонента и его содержания в 1 м³ смеси.

Тема 3

ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

3.1. Механизмы теплообмена.

Уравнение теплового баланса процесса горения

Для обстоятельного анализа процесса горения необходимо знание теории теплообмена. Существуют три основных механизма теплообмена: теплопроводность, конвективный теплообмен и тепловое излучение. При горении на пожарах реализуются все три вида теплообмена, однако на разных фазах развития пожара может преобладать тот или иной вид теплообмена. Теплопроводность – вид теплообмена, при котором тепло передается за счет механических колебаний молекул (атомов) и взаимодействия свободных электронов. Этот вид характерен для твердых тел. В жидкостях теплопроводность маскируется конвективным движением. Конвекция – вид теплообмена, при котором тепло передается за счет перемешивания слоев, вызванного подъемной (выталкивающей) силой. Тепловое излучение – вид теплообмена, при котором перенос энергии осуществляется посредством электромагнитных волн (от 0,4 до 100 мкм). В отличие от теплопроводности и конвекции, лучистый теплообмен не требует наличия промежуточной среды между источником и приемником тепла. Излучение становится главным видом теплопереноса, если диаметр очага горения превышает 0,3 метра. Именно благодаря лучистому теплообмену происходит нагрев удаленных от очага объектов до температуры воспламенения.

Тепловое воздействие – один из наиболее опасных факторов пожара, который вызывает основные разрушения, уничтожает материальные ценности, вызывает гибель людей, определяет обстановку на пожаре, создает огромные трудности при его ликвидации. Расчет тепловых явлений, сопровождающих горение, позволяет принять правильные и своевременные меры противопожарной защиты.

Рассмотрим тепловые процессы, протекающие при горении. На рис. 3.1 представлена схема процесса горения, на которой темными стрелками обозначен приход, а светлыми – расход теплоты. Указанные статьи баланса складываются из следующих составляющих.

Приход: $Q_{гор}$ – теплота горения. Это основная статья приходной части теплового баланса.

$Q_{исх}$ – энтальпия исходных продуктов, т.е. внутренняя теплота горючего и окислителя; приходит вместе с ними в зону горения. Зависит от агрегатного состояния и химической природы горючего.

Расход: $Q_{\text{пг}}$ – теплота, уходящая с продуктами горения. Так как продукты горения создают конвективный поток над пламенем, то $Q_{\text{пг}}$ называют также $Q_{\text{конв}}$ – теплотой конвекции, или конвективной теплотой; $Q_{\text{пг}}$ колеблется в пределах 35–95 % от $Q_{\text{гор}}$.

$Q_{\text{недож}}$ – это часть потенциальной химической энергии исходного горючего вещества, заключенная в продуктах неполного горения, уходящих из пламени. В зависимости от условий газообмена и вида горючего $Q_{\text{недож}}$ составляет 5–25 % от $Q_{\text{гор}}$.

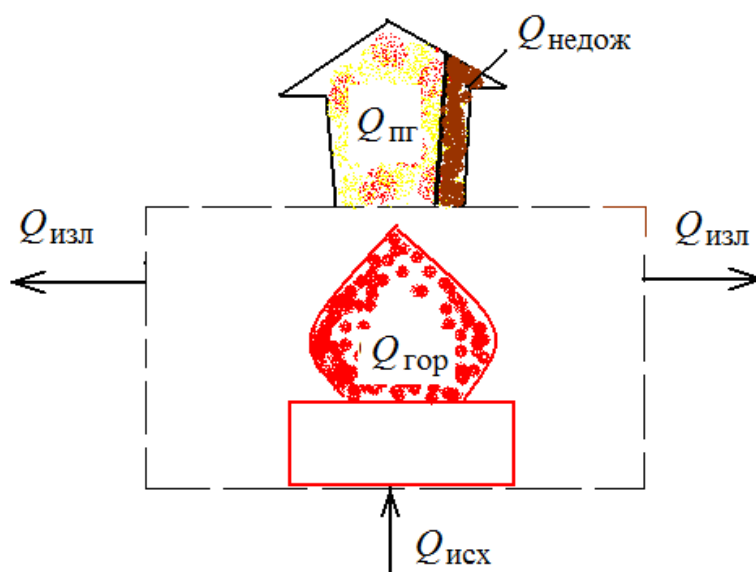


Рис. 3.1. Схематическое изображение теплового баланса процесса горения

$Q_{\text{изл}}$ – теплота излучения пламени. Небольшая часть ее уходит с конвективным потоком, а также падает на горящую поверхность, основная часть излучается в окружающую среду. Величина $Q_{\text{изл}}$ достигает 40 % от $Q_{\text{гор}}$.

С учетом перечисленных составляющих уравнение теплового баланса процесса горения будет выглядеть следующим образом:

$$Q_{\text{исх}} + Q_{\text{гор}} = Q_{\text{пг}} + Q_{\text{изл}} + Q_{\text{недож}}.$$

Анализ этого уравнения показывает, что практически единственным источником тепловой энергии любого процесса горения, а значит и любого пожара является тепловой эффект химических реакций окисления в пламени, т.е. теплота горения, которая относится к важнейшим характеристикам пожарной опасности веществ и материалов.

3.2. Расчет теплоты горения

Удельная теплота горения – это количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы массы или объема горючего вещества, единица измерения – кДж/моль, кДж/кг или кДж/м³.

В зависимости от агрегатного состояния воды в продуктах горения различают низшую теплоту горения и высшую. Если вода находится в парообразном состоянии, то говорят **о низшей теплоте горения Q_n** , если пары воды конденсируются в жидкость, то **теплота горения – высшая Q_v** . Как правило, температура пламени достигает 1000 К и выше, а вода кипит при 373 К, поэтому в продуктах горения на пожаре вода всегда находится в парообразном состоянии, и для тепловых расчетов в пожарном деле используется низшая теплота горения.

Теплота горения индивидуального химического соединения рассчитывается как тепловой эффект химической реакции по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{гор}} = \sum(n_i \Delta H_i)_{\text{пр}} - \sum(n_i \Delta H_i)_{\text{исх}} \quad (\text{кДж/моль}),$$

где $\Delta H_{\text{гор}}$ – тепловой эффект реакции горения, кДж/моль; $\sum(n_i \Delta H_i)_{\text{исх}}$ – сумма теплот образования исходных веществ из элементов с учетом стехиометрических коэффициентов, кДж/моль; $\sum(n_i \Delta H_i)_{\text{пр}}$ – сумма теплот образования продуктов горения из элементов с учетом стехиометрических коэффициентов, кДж/моль.

Низшая теплота горения конденсированного вещества неизвестного строения, но известного элементного состава определяется по эмпирической формуле Д.И. Менделеева

$$Q_n = 339 [C] + 1257[H] - 109([O]+[N] - [S]) - 25 (9[H]+[W]) \quad (\text{кДж/кг}),$$

где [C], [H], [S], [O], [N] и [W] – содержание в веществе углерода, водорода, серы, кислорода, азота и влаги, % масс.

Низшая теплота горения смеси газов или паров определяется как сумма произведений теплот горения каждого горючего компонента на его объемную долю в смеси:

$$Q_n = \sum(Q_n)_i \cdot \varphi_i / 100, \text{ кДж/м}^3,$$

где $(Q_n)_i$ – низшая теплота горения i -го горючего компонента смеси (кДж/моль); φ_i – содержание i -го горючего компонента в смеси (% об).

3.3. Расчет температуры горения

Выделяющееся в зоне горения тепло воспринимается продуктами сгорания, вследствие чего они нагреваются до высокой температуры.

Температура горения – максимальная температура, до которой нагреваются продукты горения.

Так как потери тепла при горении вещества в различных условиях неодинаковы, то и температура горения различна. В технике и пожарном деле различают теоретическую, калориметрическую, адиабатическую и действительную температуры горения.

Таблица 3.1

Условия определения и область применения температуры горения

Температура горения	Условия определения			Область применения
	$Q_{\text{потерь}}$	α	Учет диссоциации ПГ	
Теоретическая	0	1	Есть	Оценка промышленного топлива
Калориметрическая	0	1	Нет	
Адиабатическая	0	$\neq 1$	Нет	Пожарно-технические расчеты
Действительная	$\neq 0$	$\neq 1$	Нет	

Теоретическая температура горения – температура, при которой выделившаяся теплота горения смеси стехиометрического состава расходуется на нагрев и диссоциацию продуктов горения. Практически диссоциация продуктов горения начинается при температуре выше 2000 К.

Калориметрическая температура горения – температура, которая достигается при горении стехиометрической горючей смеси, с начальной температурой 273 К и при отсутствии потерь в окружающую среду.

Адиабатическая температура горения – температура полного сгорания смесей любого состава при отсутствии тепловых потерь в окружающую среду.

Действительная температура горения – температура горения, достигаемая в условиях реального пожара. Она намного ниже теоретической, калориметрической и адиабатической, т.к. в реальных условиях до 40 % теплоты горения обычно теряется на излучение, недожог, нагрев избытка воздуха и т.д.

Экспериментальное определение температуры горения для большинства горючих веществ представляет значительные трудности, особенно для жидкостей и твердых материалов. Однако в ряде случаев теория позволяет с достаточной для практики точностью вычислить температуру горения веществ, основываясь только на знании их химической формулы, состава исходной горючей смеси и продуктов горения.

В общем случае для вычислений используется следующая зависимость (приближенная, т.к. принимается, что $c_p \neq f(T)$):

$$Q_{\text{пг}} = V_{\text{пг}} \cdot c_p \cdot T_{\text{г}},$$

где $Q_{\text{пг}}$ – энтальпия продуктов горения; $V_{\text{пг}}$ – объем продуктов горения, $\text{м}^3/\text{кг}$; c_p – средняя объемная теплоемкость смеси продуктов горения в интервале температур от T° до $T_{\text{г}}$, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; $T_{\text{г}}$ – температура горения, К .

Энтальпия продуктов горения определяется из уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{пг}} = Q_{\text{н}} + Q_{\text{исх}} - Q_{\text{пот}},$$

где $Q_{\text{пот}} = Q_{\text{и}} + Q_{\text{недож}} + Q_{\text{дисс}}$.

Среднюю теплоемкость смеси продуктов горения определить очень сложно. Ориентировочно энтальпия смеси продуктов горения может быть выражена как сумма энтальпий ее компонентов:

$$Q_{\text{пг}} = \sum (V_{\text{пг}})_i (c_p)_i \cdot T_{\text{г}},$$

где $(V_{\text{пг}})_i$ – объем i -го компонента продуктов горения; c_p – средняя объемная теплоемкость i -го компонента при $T_{\text{г}}$ и постоянном давлении; $T_{\text{г}}$ – температура горения.

Температура горения по данной зависимости рассчитывается методом итераций.

В зависимости от рода учитываемых потерь теплоты в зоне горения (на излучение, недожог, диссоциацию продуктов горения) вычисляется та или иная температура. При кинетическом горении газопаровоздушных смесей потери теплоты из зоны горения пренебрежимо малы, поэтому для этих смесей действительная температура горения близка к адиабатической, которую и используют в пожарно-технических расчетах.

В общем виде алгоритм вычисления температуры горения можно представить следующим образом:

1. Рассчитывают низшую теплоту горения вещества.
2. Вычисляют объем продуктов горения, образующихся из единицы массы или объема горючего вещества. Определяют энтальпию единицы объема продуктов горения.
3. Методом итераций вычисляют температуру горения. Если потери теплоты не учитывали, то получают адиабатическую, а если учитывали, то действительную температуру горения.

Раздел II

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Тема 4

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

Горение в горючих смесях может возникнуть в результате развития одного из трех процессов: самовоспламенения, самовозгорания или зажигания внешним источником. Процессы самовоспламенения и зажигания характерны для веществ, находящихся в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии. Самовозгорание характерно для твердых высокодисперсных материалов или высококипящих жидкостей, распределенных в материалах с развитой поверхностью.

4.1. Элементы цепной теории самовоспламенения. Радикально-цепной механизм процессов окисления и его основные закономерности

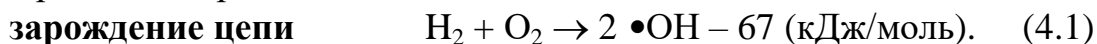
Самовоспламенение – явление резкого увеличения скорости экзотермических объемных реакций окисления, приводящее к возникновению горения и /или взрыва.

Отметим, что термин «самовоспламенение» традиционно используют при описании пламенного горения. В некоторых случаях горение может возникнуть за счет самонагревания, которое обусловлено происходящими в веществах физическими, химическими и биологическими процессами при низких (до 70 °С) температурах (окисление, разложение, адсорбция, конденсация, жизнедеятельность микроорганизмов и т.д.). Этот процесс называется **самовозгоранием**.

Процессы самовоспламенения могут протекать по цепному и по тепловому механизму. Теория этих процессов разработана академиком Н.Н. Семеновым и его школой.

Рассмотрим механизм радикально-цепных реакций на примере горения водорода и углеводородов. Заполним сосуд стехиометрической смесью $H_2 : O_2 = 1:1$ по объему и будем медленно нагревать его со всех сторон. При определенной температуре в сосуде возникнут химические превращения.

Взаимодействие водорода с кислородом начинается со следующей эндотермической реакции:



Далее происходит развитие цепи:

продолжение цепи



разветвление цепи

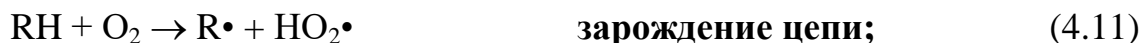


На каждой элементарной стадии процесса образуются один (продолжение цепи) или два (разветвление цепи) радикала. Когда концентрация активных центров станет достаточно большой, существенный вклад в общее развитие процесса будут вносить реакции **обрыва** цепи:



Таким образом, окисление водорода представляет собой непрерывную и разветвляющуюся цепь последовательных превращений активных частиц (радикалов). В разветвленных цепных реакциях на одну активную частицу, расходующуюся при продолжении цепи, образуются две или более активные частицы. Одна из них продолжает первичную цепь, а другие начинают новые цепи, образуя разветвления (рис. 4.1). В итоге концентрация радикалов лавинообразно нарастает, реакция самоускоряется, что приводит к самовоспламенению.

В целом по аналогичному механизму, но несколько медленнее протекают процессы окисления углеводородов, хотя в зависимости от вида горючего многие элементарные стадии будут различными. Окисление углеводородов обычно протекает по следующим типичным элементарным стадиям:



т.е. образуется пероксидный радикал. Далее превращение этого радикала протекает по двум конкурирующим направлениям, в зависимости от

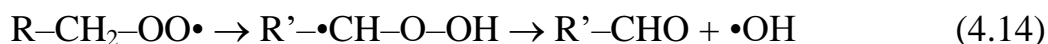
температуры. Так, при температурах ниже 400 °С образуется гидропероксид



который далее распадается на два новых радикала:



При температурах выше 400 °С часть пероксидных радикалов изомеризуется и, распаваясь, превращается в альдегид:



и далее – **вырожденное разветвление:**

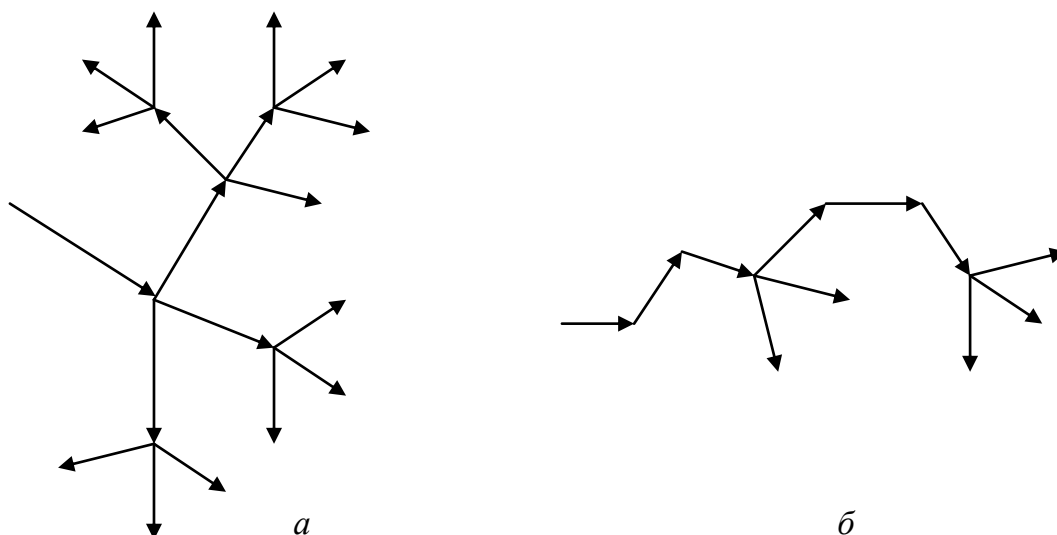


Рис. 4.1. Схематическое изображение реакционных цепей:
а – разветвление в каждом звене цепи; *б* – редкое разветвление

Вырожденное разветвление по реакциям (4.13) и (4.13a) протекает при низких давлениях и может привести к возникновению так называемого «холодного» пламени, тогда как при высоких давлениях и температуре цепь разветвляется по реакциям (4.14) и (4.14a) и возникает «горячее» пламя. Горячее пламя от холодного отличается также тем, что в нем, кроме конечных продуктов CO_2 и H_2O , в заметных количествах образуются оксид углерода CO , а также радикалы :C=C: и $\text{:CH}\cdot$, при рекомбинации которых получается сажа. Процессы цепного самовоспламенения других органических горючих веществ во многом аналогичны.

Характерной особенностью разветвленных цепных реакций является незначительное количество активных центров, появляющихся в результате теплового движения молекул. Основная их часть образуется в результате разветвления цепи. Их концентрация n определяется скоростью начального инициирования цепи w_0 , а также скоростью разветвления и обрыва цепей. Сумма этих трех скоростей представляет собой общую скорость образования активных центров. Тогда в дифференциальной форме выражение для скорости цепной разветвленной реакции окисления будет иметь следующий вид:

$$dn / dt = w_0 + f \cdot n - g \cdot n = w_0 + (f - g)n, \quad (4.15)$$

где w_0 – скорость начального инициирования активных центров; f – константа скорости разветвления цепи; g – константа скорости обрыва цепи; n – концентрация активных центров.

Скорость образования активных центров в начальной стадии зависит в известной степени от температуры и в большей степени – от давления горючей смеси. Увеличение температуры повышает только скорость инициирования радикалов и скорость разветвления цепей. Скорость обрыва цепей от температуры не зависит, т.к. рекомбинация радикалов протекает без энергии активации. Изменение давления влияет главным образом на скорость обрыва цепей. При низких давлениях преобладает обрыв цепей на стенках сосуда, при высоких – в объеме горючей смеси.

Если скорость разветвления цепи меньше скорости обрыва ($f < g$), то реакция протекает спокойно, как обычная цепная неразветвленная реакция (рис. 4.2). Если же $f > g$, то в этом случае имеет место лавинообразное нарастание концентрации радикалов, а следовательно и скорости самой реакции. Интегрирование уравнения (4.15) приводит к выражению

$$n \approx w_0 / (f - g) \cdot [\exp(f - g)\tau - 1], \quad (4.16)$$

из которого видно, что через каждые $\tau = 1/(f - g)$ секунд концентрация радикалов n , а следовательно, и скорость цепной реакции возрастают в e раз, и за время порядка нескольких интервалов величины $1/(f - g)$ практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процесса. Можно сказать, что **условием цепного самовоспламенения является неравенство $f > g$.**

Иными словами, после некоторого времени (периода индукции) происходит самовоспламенение смеси.

Период индукции – начальный период реакции, в течение которого скорость реакции неизмеримо мала и который далее сменяется пери-

одом быстрого развития химического превращения, т.е. период индукции – это период накопления активных центров (рис. 4.2).

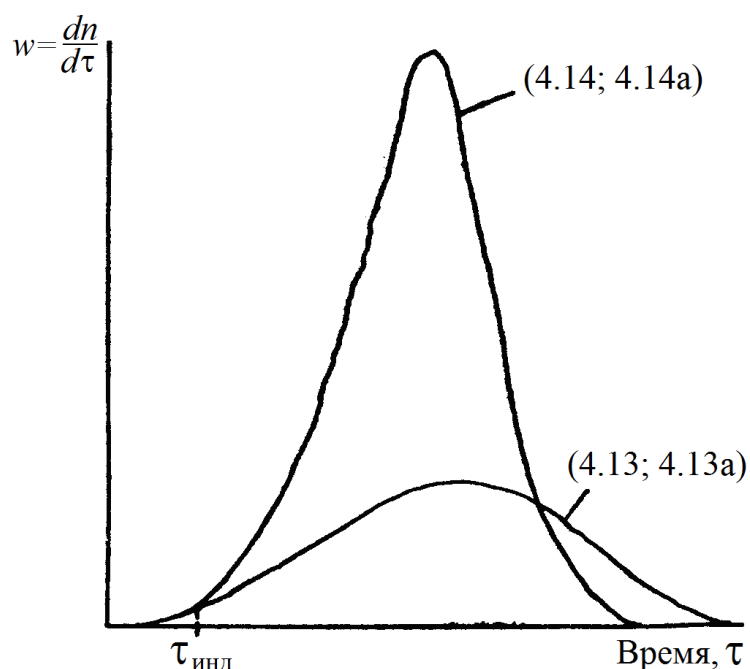


Рис. 4.2. Суммарная скорость разветвленных цепных реакций

4.2. Элементы тепловой теории самовоспламенения горючих смесей

Самовоспламенение по цепному механизму с образованием холодного пламени происходит редко, в основном при пониженном давлении, и не сопровождается резким повышением температуры реагирующей смеси. Цепной механизм учитывает только химическую сторону процесса, тогда как при горении выделяется большое количество теплоты, что оказывает существенное влияние на протекание процесса.

Поместим в герметичный сосуд объемом V и с температурой стенок T_0 горючую газоздушную смесь с температурой T . В смеси начнутся реакции окисления со скоростью

$$W = k_0 C_{\text{гор}}^n C_{\text{ок}}^\beta \exp(-E/RT), \quad (4.17)$$

где k_0 – константа скорости реакции; $C_{\text{гор}}$, $C_{\text{ок}}$ – концентрация горючего и кислорода, моль/м³; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К; n , β – стехиометрические коэффициенты при горючем и окислителе в уравнении реакции горения.

Выделяющаяся теплота (q^+) будет расходоваться на нагрев смеси и рассеиваться в окружающую среду:

$$q^+ = Q_{\text{гор}} \cdot W \cdot V, \quad (4.18)$$

где $Q_{\text{гор}}$ – тепловой эффект реакции, кДж/моль; V – объем сосуда, м³, или

$$q^+ = Q_{\text{гор}} \cdot V \cdot k_0 \cdot C_{\text{гор}} \cdot C_{\text{ок}} \cdot \exp(-E/RT). \quad (4.19)$$

Получим аналогичное выражение для процесса теплоотвода (\bar{q}) через стенки реакционного сосуда. Пусть температура смеси T будет выше температуры стенки T_0 ($T > T_0$). В этом случае смесь будет отдавать теплоту стенке, и вычислить такой тепловой поток можно по формуле Ньютона

$$\bar{q} = \alpha(T - T_0), \quad (4.20)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, кДж/м²·К.

С учетом общей поверхности сосуда S получается следующее выражение для расхода теплоты:

$$\bar{q} = \alpha(T - T_0) \cdot S. \quad (4.21)$$

Анализ выражений (4.19) и (4.21) показывает, как и почему будет меняться тепловое состояние системы в зависимости от температуры стенки сосуда и температуры горючей смеси. Графически q^+ представляет собой экспоненциальную зависимость, а \bar{q} – прямую линию (рис. 4.3). Рассмотрим состояние системы при температуре стенки $T_{01} = \text{const}$. Пусть T будет меньше T_{01} (начало графика). Здесь приход теплоты выше расхода, т.е. $q^+ > \bar{q}$, поэтому смесь будет нагреваться и в точке A установится равновесие. В этой точке, естественно, химическая реакция продолжается, но при малейшем повышении температуры смеси система вновь вернется в эту точку, поскольку там (справа от точки A) расход теплоты выше прихода. При смещении влево система опять же вернется в точку A , поскольку здесь наоборот приход теплоты больше расхода. Таким образом, в точке A система находится в состоянии устойчивого равновесия и реакция будет протекать без воспламенения до полного расходования компонентов.

Повысим температуру стенок сосуда до T_{02} : прямая теплоотвода сместится параллельно самой себе вправо, и кривая тепловыделения будет касаться ее в единственной точке – C . Сначала горючая смесь будет нагреваться от температуры T_A до T_C , система перейдет в точку C , установится равновесие ($q^+ = \bar{q}$). При малейшем увеличении температуры

смеси выше T_C (смещение по оси температур вправо) тепловыделение будет превышать теплоотвод. Поэтому смесь будет стремительно, по экспоненциальному закону, нагреваться до самовоспламенения – произойдет тепловой взрыв. Следовательно, температура стенки T_{02} , для которой прямая отвода теплоты – касательная к кривой тепловыделения, является предельной для существования стационарного режима. **Условием теплового самовоспламенения является неравенство $q^+ > \bar{q}$.** Как видно из рисунка, T_{02} несколько ниже истинной температуры самовоспламенения T_C . Для саморазогрева горючей смеси от температуры T_{02} до T_C необходимо время, которое называется индукционным периодом теплового самовоспламенения.

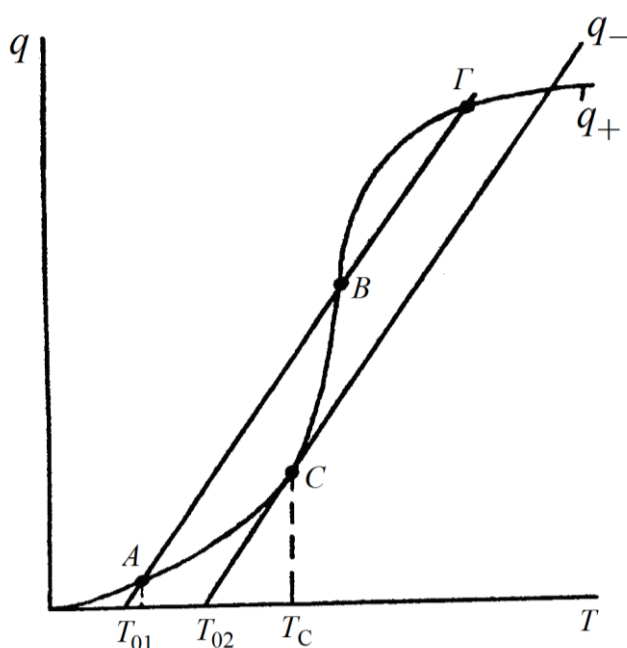


Рис. 4.3. Тепловыделение q^+ и теплоотвод \bar{q} при химической реакции смеси в сосуде объемом V

Величина индукционного периода в ряде случаев достигает пяти и более секунд. Следует отметить, что реальные системы находятся либо под атмосферным, либо под повышенным давлением. Поэтому в них не реализуется в чистом виде только цепной или только тепловой механизм самовоспламенения. На практике в большинстве случаев механизм самовоспламенения смешанный, цепочечно-тепловой, но рассмотренные здесь закономерности остаются справедливыми и для такого смешанного механизма.

4.3. Температура самовоспламенения как показатель пожарной опасности. Зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов

Пожарная опасность – возможность возникновения и развития пожара, заключенная в каком-либо веществе или процессе.

Показатель пожарной опасности – величина, которая количественно характеризует какое-либо свойство пожарной опасности.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества.

Температура самовоспламенения относится к числу важнейших показателей пожарной опасности. Ее используют при оценке пожаро-взрывоопасности веществ, при определении группы взрывоопасности горючей смеси и т.д. Практическое определение температуры самовоспламенения основывается на следующих теоретических предпосылках (рис. 4.3). В точке *C* устанавливается равенство теплоотвода и тепловыделения: $q^+ = \bar{q}$. Подставив соответствующие выражения для тепловыделения (4.19) и теплоотвода (4.21), получим **уравнение теплового баланса для точки C**

$$Q_{\text{гор}} \cdot V \cdot k_o \cdot C_{\text{гор}} \cdot C_{\text{ок}} \cdot \exp(-E / RT) = \alpha(T - T_0) \cdot S. \quad (4.22)$$

Перенесем объем сосуда *V* в правую часть уравнения:

$$Q_{\text{гор}} \cdot k_o \cdot C_{\text{гор}} \cdot C_{\text{ок}} \cdot \exp(-E/RT) = \alpha(T - T_0) \cdot S / V. \quad (4.23)$$

Левая часть этого выражения представляет собой скорость выделения теплоты в единице объема горючей смеси, а правая – скорость теплоотвода через поверхность стенок сосуда из этой же единицы объема, т.е. выражение (4.23) показывает, что температура самовоспламенения зависит от множества факторов: от размера и формы сосуда (*S/V*); от химических свойств горючего и его способности к окислению (тепловой эффект $Q_{\text{гор}}$, энергия активации *E* и константа скорости реакции k_o); от концентрации реагирующих веществ ($C_{\text{гор}}$ и $C_{\text{ок}}$) и, наконец, от теплофизических свойств горючей смеси и материала стенки сосуда (коэффициент теплоотдачи α). Это свидетельствует о том, что температура самовоспламенения не является физической константой горючего вещества. Рассмотрим зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов.

1. Как будет меняться температура самовоспламенения при изменении объема сосуда, т.е. при изменении отношения площади стенок

к объему (S/V)? Это отношение называется удельной поверхностью и имеет размерность $1/m$, или m^{-1} . Например, для куба с гранью a удельная поверхность будет равна

$$S/V = 6a^2 / a^3 = 6/a . \quad (4.24)$$

Предположим, что в уравнении (4.23) для теплового баланса меняется только температура в точке C . Тогда левая часть уравнения изменяться не будет, и соответствующая ей кривая тепловыделения останется на прежнем месте. Правая часть уравнения – прямая линия, которая касается кривой тепловыделения в точке C . Величина $\alpha S/V$ – угловой коэффициент этой прямой, или $\text{tg} \delta$ (рис. 4.4)

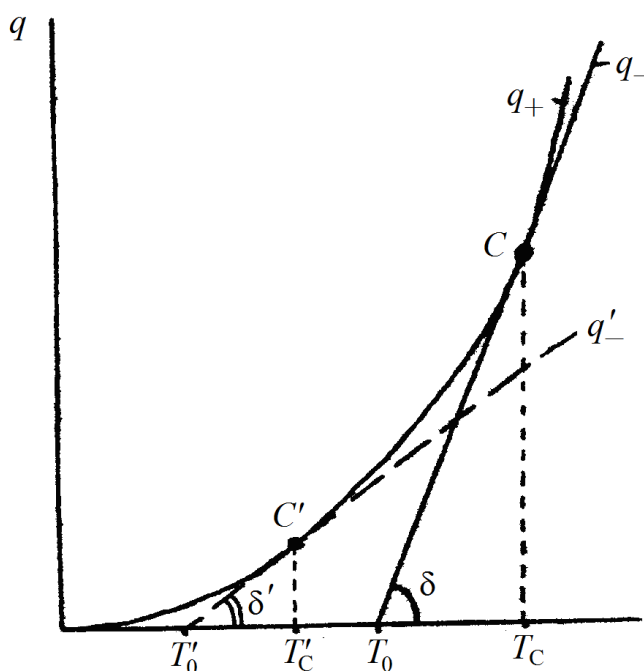


Рис. 4.4. Изменение теплового баланса горючей смеси при увеличении объема сосуда

Увеличим грань куба в три раза. Его удельная поверхность станет равной

$$S/V = 6(3a)^2 / (3a)^3 = 2/a , \quad (4.25)$$

т.е. уменьшится в три раза, значит, уменьшится и сам угол δ . В этом случае прямая теплоотвода будет располагаться ниже предыдущей прямой и точка C вместе с ней переместится в точку C' , а значит, будет ниже и критическая температура самовоспламенения. Следовательно, с увеличением объема сосуда температура самовоспламенения снижается.

2. Увеличить теплоотвод можно не только уменьшением объема горючей смеси, но и приданием ей соответствующей формы. На рис. 4.5 изображены равные объемы разной формы сосудов. При нагреве в кубе происходит самовоспламенение, а в пластине – нет.

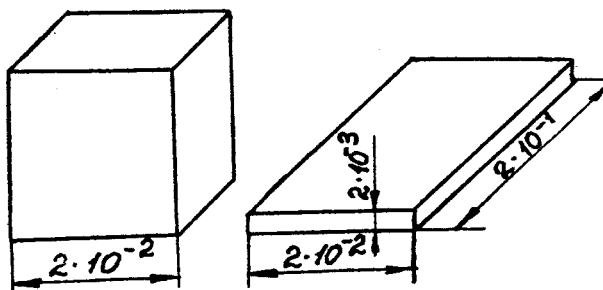


Рис. 4.5. Равновеликие объемы разной формы сосудов с горючей смесью (размеры даны в метрах)

3. Температура самовоспламенения зависит от состава горючей смеси, принимая минимальное значение при стехиометрическом соотношении компонентов (рис. 4.6). Эта зависимость используется для экспериментального определения T_C . Начиная с некоторых предельных значений, смеси, как бедные, так и богатые, не способны воспламеняться. Это подтверждается экспериментально. Например, кривая зависимости $T_C = f(C)$ для оксида углерода имеет минимум при 20 %.

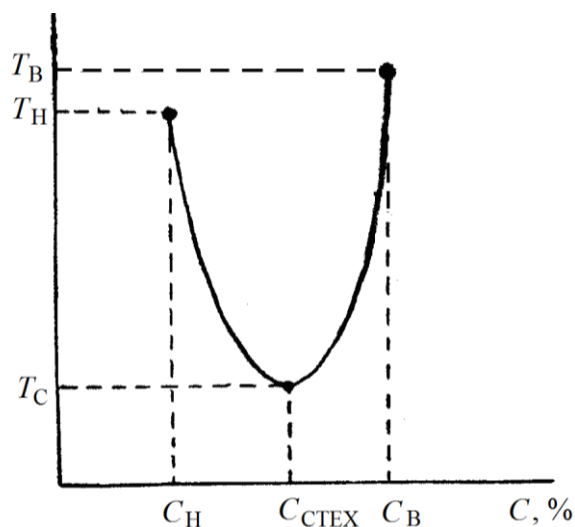


Рис. 4.6. Зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси

4. Скорость реакции горения зависит от давления и катализаторов, поэтому температура самовоспламенения зависит также и от этих факторов (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Изменение температуры самовоспламенения
в зависимости от давления

Вещество	T_C , К при давлении $P \cdot 10^{-5}$ Па:					
	1,013	5,065	10,13	15,18	20,26	25,23
Бензин	753	623	583	563	553	523
Бензол	953	893	893	793	773	763

Катализаторы, как известно, делятся на положительные (ускоряющие) и отрицательные (замедляющие реакцию). Положительные катализаторы снижают температуру самовоспламенения, а отрицательные – повышают. Каталитическими свойствами могут обладать стенки сосуда, в котором находится горючая смесь. С увеличением каталитической активности материала стенки сосуда T_C снижается.

Температура самовоспламенения смеси горючих веществ обычно **не подчиняется правилу аддитивности**. Так, например, температура самовоспламенения смеси метанола и диэтилового эфира разного состава всегда ниже рассчитанной по правилу аддитивности.

Таким образом, приведенные данные показывают, что температура самовоспламенения действительно не является константой, а зависит от множества факторов. Истинное ее значение в точке C на рис. 4.4 экспериментально можно определить только путем прямого измерения температуры. Однако современные средства измерений не позволяют пока это сделать с достаточной степенью точности, поскольку неизвестно, в какой именно точке объема горючей смеси возникает первоначальный очаг горения. Тепловая теория самовоспламенения подсказывает выход из данной ситуации. В точке касания C , с одной стороны, существует равенство тепловыделения и теплоотвода. С другой стороны, в точке C каждая функция является касательной к другой, т.е. производные по температуре от q^+ и q_- также должны быть равны между собой. В математической форме это будет иметь следующий вид:

$$Q_{гор} \cdot V \cdot k_o \cdot C_{гор} \cdot C_{ок} \cdot \exp(-E / RT_C) = \alpha(T - T_0) - S \quad (4.26)$$

и для производных

$$Q_{гор} \cdot V \cdot k_o \cdot C_{гор} \cdot C_{ок} \cdot \exp(-E / RT_C) \cdot E / RT_C^2 = a \cdot S. \quad (4.27)$$

Разделив выражение (4.26) на (4.27), получим

$$RT_C^2/E = T_C - T_0. \quad (4.28)$$

Путем несложных математических преобразований из этого квадратного уравнения можно найти выражение для T_C , которое будет иметь вид

$$T_C = T_0 + RT_C^2 / E. \quad (4.29)$$

Из рис. 4.4 видно, что при самовоспламенении смесь в сосуде нагревается от температуры T_0 до T_C . Расчеты показывают, что разница между ними невелика. Например, для углеводородов она равна всего 30 °С.

Это обстоятельство используется на практике: за температуру самовоспламенения принимается наименьшая температура стенки сосуда, при которой происходит самовоспламенение.

Так как температура самовоспламенения зависит от условий ее определения (от материала сосуда, его формы, размеров и т.д.), то, чтобы исключить этот момент, в нашей стране и за рубежом законодательным путем установлены одинаковые для всех лабораторий условия испытаний, зафиксированные в ГОСТ 12.1.044. Следует отметить, что методика эта универсальна и применяется для определения температуры самовоспламенения газов, жидкостей и твердых горючих веществ. В настоящее время температура самовоспламенения определена для многих веществ, и ее можно найти в справочной литературе. Для алканов, ароматических углеводородов и алифатических спиртов она может быть приближенно рассчитана по условной средней длине молекулы соединения.

Тема 5

САМОВОЗГОРАНИЕ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

5.1. Механизм процесса самовозгорания веществ

Современная теория теплового самовозгорания веществ и материалов базируется на представлении о блуждающих «горячих точках», которые формируются по определенным закономерностям. Представим дисперсную систему (рис. 5.1) ограниченных размеров (кипы ваты, хлопка, мешки с рыбной мукой и т.п.). Система и окружающая среда имеют температуру T_0 , а внутри ее образовалась небольшая зона, в которой начались окислительные процессы.

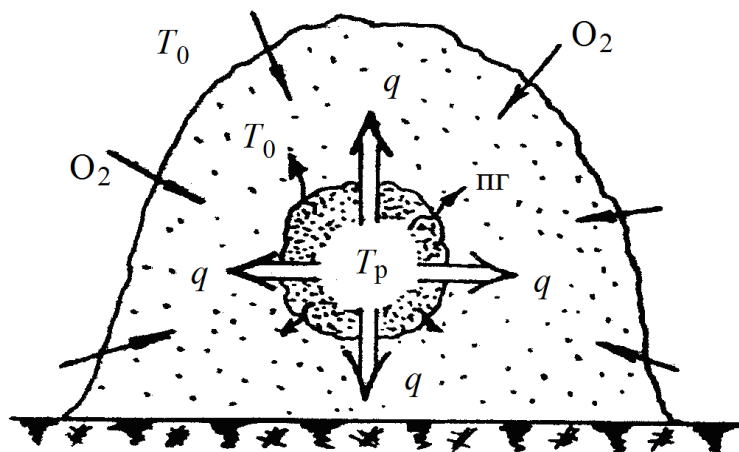


Рис. 5.1. Схема возникновения «горячей точки»

В результате окисления стала выделяться теплота, которая распространяется во все стороны (конвекцию учитывать не будем). Температура в реакционной зоне будет постепенно расти и достигнет значений, при которых начнутся процессы термической деструкции твердого материала с выделением продуктов разложения.

Последние будут конденсироваться и адсорбироваться на поверхности вещества. Обязательным условием такого процесса является наличие кислорода и развитой поверхности горючего вещества. Чем больше дисперсность материала, тем больше его удельная поверхность, а значит и выше скорость процессов окисления, разложения, конденсации и адсорбции, в результате которых выделяется и накапливается внутри материала теплота:

$$q_+ = q_p + q_{\text{дестр}} + q_{\text{конд}} + q_{\text{адс}},$$

где q_+ – тепловой эффект реакций окисления; $q_{\text{дестр}}$ – тепловой эффект реакций термической деструкции; $q_{\text{конд}}$ – теплота конденсации продуктов разложения; $q_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции продуктов реакций.

Если скорость теплоотвода будет ниже скорости тепловыделения в зоне реакций, то начнется процесс самонагрева внутри объема вещества. С увеличением температуры данный процесс будет ускоряться за счет увеличения скорости реакций и интенсивности тепловыделения. Если кислорода в зоне реакций достаточно, а отвод теплоты в окружающую среду затруднен, то непрерывный процесс самонагрева может перейти в качественно новую стадию – самовозгорание. Процессы самонагрева и самовозгорания развиваются, как правило, в диффузионной области, и скорость их зависит от скорости поступления (диффузии) кислорода снаружи в зону реакции. Самовозгоранию подвержены легкоокисляющиеся пористые и волокнистые вещества и материалы, имеющие в себе большой запас молекулярного кислорода.

Структура горючих материалов по объему неоднородна: разная плотность упаковки, плотность, влажность и т.д. Это приводит к тому, что в большом объеме материала зона реакции будет перемещаться с разной скоростью, в разных направлениях. В той части, где теплоты отводится меньше, температура будет выше. Этот участок будет как бы подвижным тепловым центром реакционной зоны, ее блуждающей «горячей точкой». Максимальная температура будет наблюдаться в наиболее заглубленной части материала.

Первоначальный период самовозгорания часто бывает незаметен снаружи, т.к. продукты термоокислительной деструкции полностью адсорбируются внутри вещества. В объеме материала, как правило, возникают одновременно несколько «горячих точек», которые по мере развития процесса сливаются друг с другом с образованием глухих, не сообщающихся с поверхностью вещества прогаров. Обнаружение таких прогаров при исследовании пожара является однозначным признаком его возникновения в результате самовозгорания.

Причиной возникновения «горячих точек» в некоторых материалах растительного происхождения являются микробиологические процессы. В органических веществах, подобных зерну, шерсти, рыбной муке, селу, торфу и т.п., вследствие жизнедеятельности микроорганизмов выделяется теплота, которая аккумулируется в объеме материала. При достижении температуры 60–70 °С микроорганизмы погибают. Однако к этому времени уже формируются блуждающие «горячие точки», и начинается процесс теплового самовозгорания.

Анализ приведенного выше выражения показывает, что условия самовозгорания зависят от химической природы материала, его формы и массы, начальных и граничных условий теплообмена с окружающей средой. Для каждого сыпучего или волокнистого материала существуют свои критические условия самовозгорания. Расчетные методы их определения отсутствуют, хотя и накоплен большой экспериментальный материал, на базе которого разрабатываются мероприятия по предотвращению пожаров от самовозгорания. Для этого прежде всего необходимы знания параметров пожарной опасности веществ и материалов в конкретных условиях их переработки, хранения и транспортировки. К этим параметрам относятся **температура самонагрева, температура тления и условия теплового самовозгорания**. Указанные параметры определяются по специальным экспериментальным методикам, изложенным в ГОСТ 12.1.044.

Температура самонагрева – это температура, начиная с которой в веществе или материале, находящемся в атмосфере воздуха, возникают практически различные процессы окисления, разложения и т.п. Температура самонагрева является самой низкой температурой вещества, нагревание при которой может потенциально привести к самовозгоранию. Безопасной температурой длительного нагрева вещества считается температура не выше 90 % от температуры самонагрева.

Температура тления при самовозгорании – это температура твердого вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления твердых продуктов разложения, приводящее к возникновению очага тления.

Условия теплового самовозгорания – это экспериментально выявленная зависимость между температурой окружающей среды, массой вещества и временем до момента его самовозгорания. Методика испытаний позволяет на малых образцах получить достаточно надежные и пригодные для практики аналитические выражения для критических условий теплового самовозгорания: $T_c = f(S)$ и $T_c = f(r)$ (С.Н. Таубкин и В.Т. Монахов). Образец помещают в сетчатые корзиночки кубической формы с длиной ребра от 35 до 200 мм (всего шесть размеров), нагревают в воздушном термостате в изотермических условиях и для каждого размера определяют минимальную температуру, при которой образец самовозгорается. По результатам испытаний строят графики зависимости логарифма температуры самовозгорания от логарифма удельной поверхности корзиночки, а также от логарифма времени до самовозгорания (рис. 5.2). Полученные на графиках прямые аппроксимируют в виде уравнений:

$$\lg T_C = A_p + n_p \cdot \lg S \quad \text{условия теплового (5.1)}$$

$$\lg T_C = A_s + n_s \cdot \lg \tau \quad \text{самовозгорания, (5.2)}$$

где A_p , A_s , n_p , n_s – коэффициенты, определяемые из графиков на рис. 5.2. Эти уравнения позволяют легко рассчитать время и температуру самовозгорания для веществ, находящихся в таре, ссыпанных в кучи, сложенных в штабель и т.п.

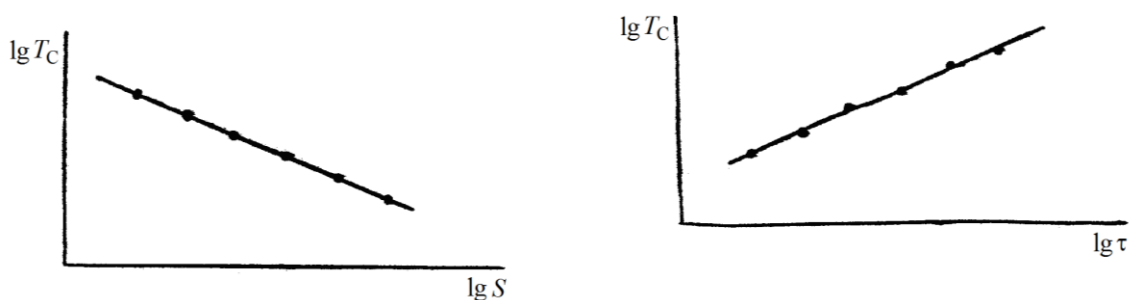


Рис. 5.2. Графики зависимости температуры T_C от удельной поверхности S и от времени τ до самовозгорания образца

5.2. Самовозгорание жиров и масел

Статистика показывает, что около 80 % пожаров от самовозгорания обусловлено самовозгоранием промасленных волокнистых и сыпучих материалов. В промышленности и в быту применяется огромное количество жиров и масел, которые по своему происхождению можно подразделить на природные, искусственные и синтетические.

Природные масла – добываются из тканей наземных, морских животных и рыб (животный жир), из семян и мякоти плодов различных растений (растительные масла).

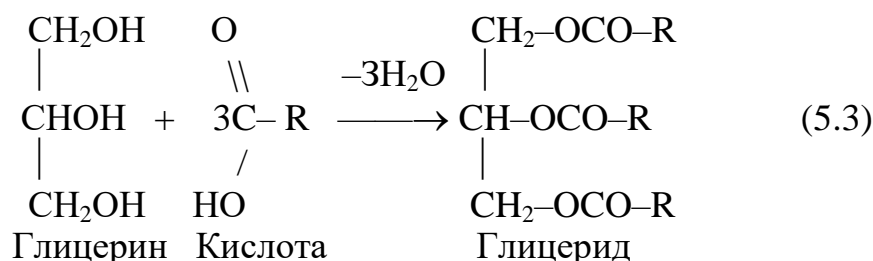
Искусственные масла – получают из нефти (это минеральные масла) или из смолы полукоксования каменных углей (каменноугольные масла).

Синтетические масла – получают полимеризацией и поликонденсацией низших алкенов, гликолей и их эфиров, силоксанов и других мономеров.

Все они по применению подразделяются на **пищевые**, **технические** (производство высушающих пленкообразующих для лаков и красок, ПАВ, глицерина, жирных кислот и др.), **смазочные** (моторные, промышленные, трансмиссионные и др.) и **не смазочные** (электроизоляционные, гидравлические, шпалопропиточные и т.д.) масла.

Большинство из них имеют температуру вспышки в пределах 170–350 °С, температуру самовоспламенения выше 350 °С, поэтому относительно пожаробезопасны. В чистом виде жиры и масла не склонны к самовозгоранию. Но при попадании на волокнистые, пористые и сыпучие вещества и материалы с большой удельной поверхностью многие из них приобретают исключительно высокую способность к окислению кислородом воздуха даже без нагревания. К ним относятся растительные высыхающие масла, подвергавшиеся нагреву минеральные, например: моторные, цилиндровые, закалочные масла и т.п. Рассмотрим их поведение на примере природных жиров и масел.

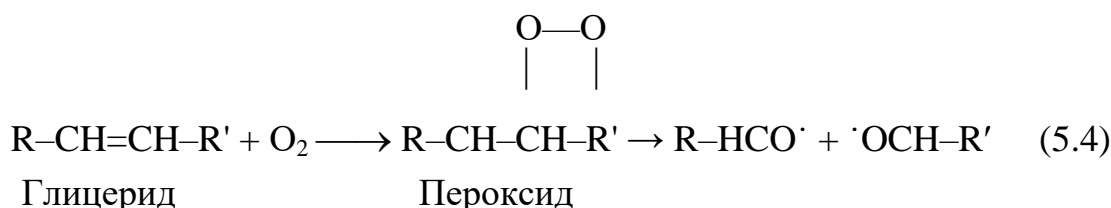
Растительные масла (льняное, конопляное, хлопковое, подсолнечное и др.), а также животные жиры (тресковый, тюлений, китовый, бараний, говяжий и т.д.) представляют собой смесь сложных эфиров, глицерина и жирных предельных и не предельных кислот общей формулы



В состав глицеридов входят остатки ненасыщенных кислот:

- олеиновой $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, содержит одну двойную связь;
- линолевой $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, содержит две двойные связи;
- линоленовой $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$, содержит три двойные связи.

Производные углеводов непредельного ряда способны к реакциям присоединения по месту двойных связей. Поэтому они склонны к окислению кислородом воздуха, а значит и к самовозгоранию. Механизм окисления имеет сложный, многостадийный характер. На начальной стадии процесса кислород воздуха присоединяется по месту двойной связи с образованием нестойкого пероксида, который распадается на два активных радикала, продолжающих далее цепь окисления до промежуточных и конечных продуктов. В общем виде схема зарождения цепи выглядит следующим образом:



Ненасыщенные соединения по месту двойных связей, помимо кислорода, легко присоединяют галогены, в том числе и йод:



Эта реакция протекает количественно, поэтому ее используют для оценки непредельности соединений в виде йодного числа.

Йодное число – это количество йода (в граммах), поглощенное 100 граммами вещества. Может быть использовано в качестве приближенной количественной меры склонности масел и жиров к самовозгоранию (табл. 5.1). Практика показала, что к самовозгоранию склонны жиры и масла с йодным числом выше 50.

Таблица 5.1

Йодные числа некоторых жиров и масел

Масло, жир	Содержание ненасыщенных кислот, %	Йодное число, г J ₂ /100 г
Льняное	95	174–183
Подсолнечное	75	127–136
Тресковый	85	150–175

Таким образом, для самовозгорания жиров и масел необходимыми и достаточными условиями являются:

1. Содержание достаточного количества ненасыщенных углерод-углеродных связей (йодное число выше 50 г J₂/100 г).

2. Большая поверхность окисления и малая теплоотдача. Только будучи нанесенными на большую, развитую поверхность (вата, тряпки, ветошь, пакля, порошки, пористые твердые материалы типа пенопластов, сыпучие материалы и т.п.) масло будет способным к самовозгоранию.

3. Наличие кислорода внутри материала или доступ его к окисляющей поверхности.

Растительные, высыхающие масла находят широкое применение в производстве лаков и красок, куда обязательно добавляют **сиккативы** – вещества, ускоряющие, катализирующие процесс окислительной полимеризации лакокрасочных материалов. В этом случае опасность самовозгорания еще выше, что необходимо учитывать при разработке пожарно-профилактических мероприятий.

5.3. Самовозгорание химических веществ

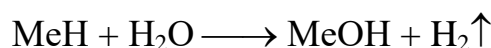
Среди огромного множества химических соединений есть большая группа веществ, способных воспламеняться (взрываться) и гореть при взаимодействии с кислородом воздуха, водой и другими веществами. Обычно считают склонными к химическому самовозгоранию вещества и материалы с температурой самонагрева ниже 50 °С.

Вещества, воспламеняющиеся при взаимодействии с воздухом

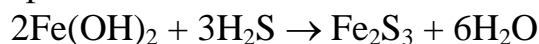
К ним относятся:

- щелочные металлы – калий, рубидий и цезий;
- карбиды и гидриды щелочных металлов;
- порошкообразные металлы – цинк, алюминий, железо, никель, кобальт, титан, цирконий;
- сульфиды металлов – серный колчедан (или пирит FeS₂);
- белый (желтый) фосфор;
- фосфины, силаны, арсин и др.

Так, например, гидриды щелочных металлов – натрия, калия, рубидия и цезия интенсивно взаимодействуют с влагой воздуха по реакции



Среди **сульфидов металлов** серный колчедан (или пирит FeS₂) является компонентом ископаемых углей и руд черных и цветных металлов. Другие сульфиды железа – FeS и Fe₂S₃ – образуются в технологических аппаратах, трубопроводах и резервуарах, где перерабатываются, транспортируются и хранятся серосодержащие вещества (высокосернистые нефти и нефтепродукты, сероводородсодержащие газы и др.). При температурах до 200 °С органическая сера гидролизуется с выделением сероводорода, который реагирует с продуктами коррозии железа с образованием сульфида:



При температуре выше 200 °С органическая сера способна выделяться в чистом виде и вступать с железом в реакцию:



Сульфиды железа легко самовозгораются на воздухе, что является довольно частой причиной пожаров и взрывов в горнодобывающей и перерабатывающей промышленности, а также на транспорте. Сульфиды многих других металлов также склонны к самонагреванию и самовозгоранию, особенно в измельченном состоянии и при соприкосновении с влажным воздухом.

Вещества, воспламеняющиеся и вызывающие горение при воздействии на них воды

К ним относятся:

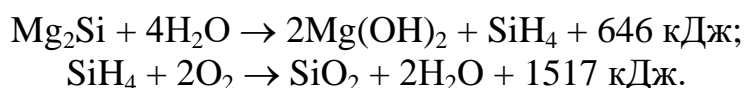
- щелочные металлы;
- гидриды и карбиды щелочных и щелочноземельных металлов;
- металлоорганические соединения и др.

Щелочные металлы реагируют с водой с выделением водорода и большого количества теплоты по общей схеме



Многие металлоорганические соединения чрезвычайно чувствительны к кислороду – производные щелочных и щелочноземельных металлов, некоторых элементов 3 и 5 групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Низшие их алкильные производные (метилаты, этилаты и др.) самовоспламеняются на воздухе. Производные щелочных и щелочно-земельных металлов (Be, Mo, Zn, Cd, Ga, In) бурно реагируют с водой, причем многие из них с самовоспламенением выделяющегося углеводорода.

Помимо упомянутых имеется большая группа пожароопасных веществ, энергично взаимодействующих с водой с выделением самовоспламеняющихся на воздухе газов. Например, **силициды металлов** (Mg_2Si , Fe_2Si и т.д.) разлагаются водой с образованием силана, который самовозгорается на воздухе:



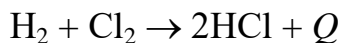
Некоторые неорганические соединения сильно разогреваются при взаимодействии с водой, как, например оксид кальция CaO (негашеная известь). При попадании небольшого количества воды на негашеную известь она разогревается до яркого свечения и может поджечь соприкасающиеся с ней горючие материалы.

Вещества, самовозгорающиеся при контакте друг с другом

К ним относятся в основном различные окислители: кислород, галогены, перекись водорода, азотная кислота и ее соли, марганцовокислый калий, хромовый ангидрид, соли хлоркислородных кислот и др. Сами они негорючие, но при контакте с органическими веществами вызывают их химическое возгорание.

Чистый кислород чрезвычайно пожароопасен. Многие негорючие на воздухе вещества становятся горючими в атмосфере кислорода (железо). Наиболее опасен кислород в сжатом и сжиженном состоянии. Так, минеральные масла воспламеняются при контакте со сжатым кислородом и взрываются со сжиженным.

Галогены – хлор, бром, фтор, йод. Наиболее широко в промышленности применяется хлор. Смеси горючих газов (водород, метан, этан, этилен, ацетилен и др.) с хлором самовоспламеняются под воздействием света (т.е. эти реакции фотокаталитические). Некоторые из них, например с водородом, протекают со взрывом:



Характерной особенностью горения углеводородов в хлоре является выделение значительных количеств чистого углерода в виде копоти.

Многие металлы и неметаллы самовозгораются в среде галогенов. При этом образуется соответствующий галогенид и выделяется большое количество теплоты. Некоторые органические галогенпроизводные взрываются при контакте со щелочными металлами, например тетрахлорэтан.

Пероксид водорода H_2O_2 – сильный окислитель, обычно выпускается в виде 3%-го раствора в воде (пергидроль). Нестойкое соединение, легко разлагается в присутствии следов тяжелых металлов (меди, железа, марганца, металлов группы платины и др.) и их ионов с выделением атомарного кислорода. При концентрациях 65 % и выше перекись водорода вызывает самовозгорание многих горючих веществ: бумаги, древесных опилок, ветоши, спиртов и др.

Азотная кислота HNO_3 – сильный окислитель. Концентрированная азотная кислота энергично действует на многие металлы и неметаллы. Органические вещества (солома, бумага, древесные опилки и стружки, уголь, масла, скипидар, этиловый спирт и др.) при ее воздействии разрушаются и воспламеняются.

Соли азотной кислоты (нитраты, селитры) менее активны, чем азотная кислота. Из них наиболее широко применяются калиевая KNO_3 , аммиачная NH_4NO_3 и натриевая NaNO_3 селитры, главным образом в качестве минеральных удобрений и компонентов промышленных взрывчатых веществ. Смеси селитры со многими порошкообразными горючими материалами (серой, древесным углем, сажой и др.) взрываются при нагревании, от удара и трения с выделением большого количества раскаленных газов.

Марганцевоокислый калий KMnO_4 вызывает самовозгорание многоатомных спиртов (этиленгликоля, глицерина и т.д.). При взаимодействии его с аммиачной селитрой образуется очень чувствительный к нагреванию, удару и трению перманганат аммония NH_4MnO_4 .

Хромовый ангидрид CrO_3 – очень сильный окислитель. При контакте с ним возгораются все классы кислородсодержащих органических соединений: спирты, эфиры, кислоты и др.

Хлораты и перхлораты – соли соответствующих хлоркислородных кислот: хлорноватой HClO_3 и хлорной HClO_4 . Хлораты и перхлораты (гипохлориты) относятся к сильнейшим окислителям, по своему поведению аналогичны селитрам.

Рассмотренный перечень веществ, естественно, далеко не полный, количество их неизмеримо больше. Более полная информация об этих, а также о пожароопасных свойствах других веществ содержится в учебной, справочной и специальной литературе.

Тема 6

ВЫНУЖДЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ (ЗАЖИГАНИЕ) ПАРОГАЗОВЫХ ГОРЮЧИХ СИСТЕМ

6.1. Зажигание нагретой поверхностью

6.1.1. Основные понятия и механизм зажигания

Зажигание – это процесс инициирования начального очага горения в горючей смеси. Зажигание горючих газовых смесей может происходить при контакте их с нагретыми поверхностями, при появлении внутри смесей искр различного происхождения или пламени.

Сущность процесса зажигания заключается в нагревании высокотемпературным источником только очень маленькой части объема холодной горючей смеси, буквально в одной ее точке. Основная часть смеси при этом остается в холодном состоянии.

Пусть имеется некая система с газовой смесью (рис. 6.1). Температура газа во всем его объеме одинаковая и равна T_0 , поэтому конвекция, т.е. перемешивание газа, отсутствует. Поместим в эту систему нагретое тело (источник зажигания ИЗ) с бесконечно малой поверхностью и температурой стенки $T_{ст}$ выше температуры газа T_0 .

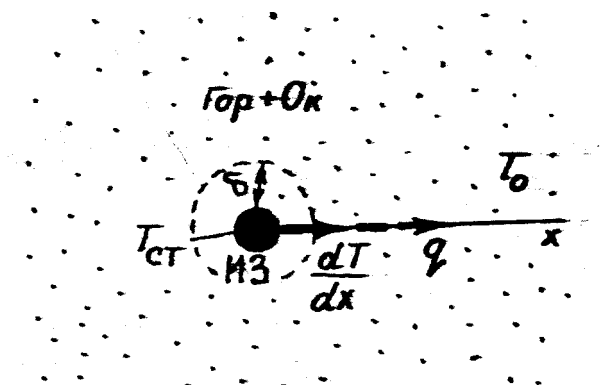


Рис. 6.1. Схема тепловых потоков в системе «газ – источник зажигания»

В этом случае газ начнет нагреваться и возникнет тепловой поток q от поверхности тела к периферии смеси. Передача теплоты будет осуществляться теплопроводностью. В газовой смеси возникнет температурное поле, градиент которого будет направлен в сторону теплового потока от источника зажигания. Распределение температуры по объему

газовой смеси будет зависеть от $T_{ст}$ нагретого тела и от того, какая смесь находится в системе: горючая или негорючая (рис. 6.2).

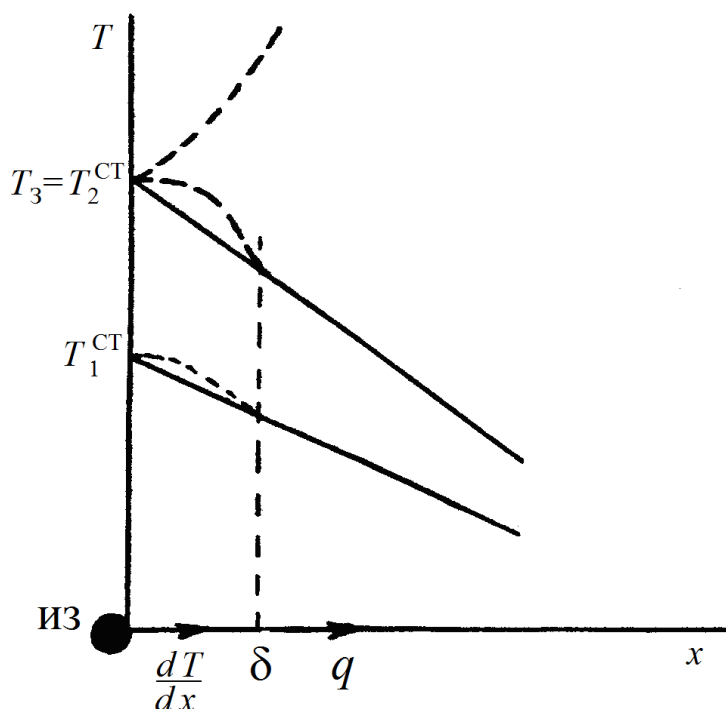


Рис. 6.2. Критические условия зажигания горючей смеси

Графически зависимость распределения температуры по негорючему газу будет представлять собой прямую линию, поскольку из закона Фурье следует, что

$$q = \lambda \int_{T_0}^{T_{ст}} \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{T_{ст} - T_0}{x}, \quad (6.1)$$

и для температуры газа $T_1^{ст}$ получаем прямую линию (рис. 6.2):

$$T = T_{ст} - qx/\lambda, \quad (6.2)$$

где q – тепловой поток, Вт/м²; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м²·К; x – расстояние от поверхности источника зажигания, м.

Если же в системе находится горючая смесь, то характер зависимости изменится за счет выделения теплоты окислительно-восстановительных реакций. Они будут протекать только в очень узком, приповерхностном слое δ горючей смеси. Далее теплота будет отводиться из этого слоя в объем холодной горючей смеси. Если поднять температуру стенки выше T_1 , то в этом случае в негорючем газе будет увеличиваться только наклон температурной прямой. В среде же горю-

чей смеси скорость реакции окисления будет, естественно, увеличиваться с повышением температуры, а значит, больше будет и тепловыделение. И может найтись такая температура стенки T_2^{CT} , при которой в приповерхностном слое температура горючей смеси понижаться не будет, и кривая температуры на этом участке пойдет параллельно оси абсцисс, т.е. в этом слое установится равенство, баланс теплоотвода и тепловыделения. Малейшее увеличение температуры выше T_2^{CT} приведет к тому, что скорость реакции в пограничном слое начнет прогрессивно возрастать, как при самовоспламенении. Смесь воспламенится.

Температуру стенки T_2^{CT} называют **критической, или температурой зажигания T_3** . Она аналогична по смыслу, но не равна по величине температуре самовоспламенения горючей смеси.

Температура зажигания – это критическая, минимальная температура источника зажигания, выше которой всегда происходит воспламенение от него горючей смеси.

Критические условия при вынужденном воспламенении связаны со свойствами источника зажигания и условиями распространения пламени. С того момента, когда температура стенки источника зажигания становится равной критической, источник более не участвует в процессе теплообмена с газом. Здесь определяющими становятся процессы, протекающие в прилегающем к источнику слое газа.

6.1.2. Элементы тепловой теории зажигания

Тепловая теория зажигания, получившая всемирное признание, разработана академиком Я.Б. Зельдовичем и профессором Д.А. Франк-Каменецким. Поместим горючую смесь между двумя параллельными стенками, отстоящими друг от друга на расстоянии L (рис. 6.3, *a*). Пластины расположены горизонтально, причем нагрета только верхняя, что позволяет исключить конвекцию в газовой смеси. Нижняя поверхность имеет температуру газа T_0 .

Пусть верхняя пластина нагревается до температуры T^{CT} . Начиная от некоторой температуры T_2^{CT} , линейный характер теплоотвода будет меняться за счет начинающихся процессов окисления (рис. 6.3). При температуре T_2^{CT} наступает баланс тепловыделения и теплоотвода, т.е. на поверхности стенки, где $x = 0$, градиент температуры $(dT/dx) = 0$. Значит, и для стенки можно записать: $(dT/dx)_{CT} = 0$. При малейшем увеличении температуры пластины температура газа становится выше T_2^{CT} за счет выделения теплоты реакции окисления, и градиент температуры

меняет свой знак. Это означает, что если стенка раньше отдавала тепло в смесь, то теперь, наоборот, она ее воспринимает от газа.

По теории Я.Б. Зельдовича, условие $(dT/dx)_{ст} = 0$ является критическим условием воспламенения, а распределение температуры, т.е. ее градиент в горючей смеси, определяется уравнением теплопроводности, которое для данного случая имеет вид

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_{гор} \cdot W(T) = 0, \quad (6.3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности смеси; $Q_{гор}$ – тепловой эффект реакции горения; $W(T)$ – скорость реакции горения.

Представим это уравнение в виде

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{Q_{гор}}{\lambda} \cdot W(T). \quad (6.4)$$

Имея в виду, что скорость реакции равна

$$W(T) = k_0 \cdot C_{гор}^n \cdot C_{ок}^b \cdot \exp(-E/RT), \quad (6.5)$$

путем математического преобразования экспоненты по методу Франк-Каменецкого и интегрирования уравнения теплопроводности при начальных условиях $x = 0$, $(dT/dx) = 0$ и $T = T_{ст}$, приходим к выражению

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{кр}^2 = \frac{2Q_{гор}}{\lambda} \cdot W(T) \cdot \frac{RT_{ст}^2}{E}. \quad (6.6)$$

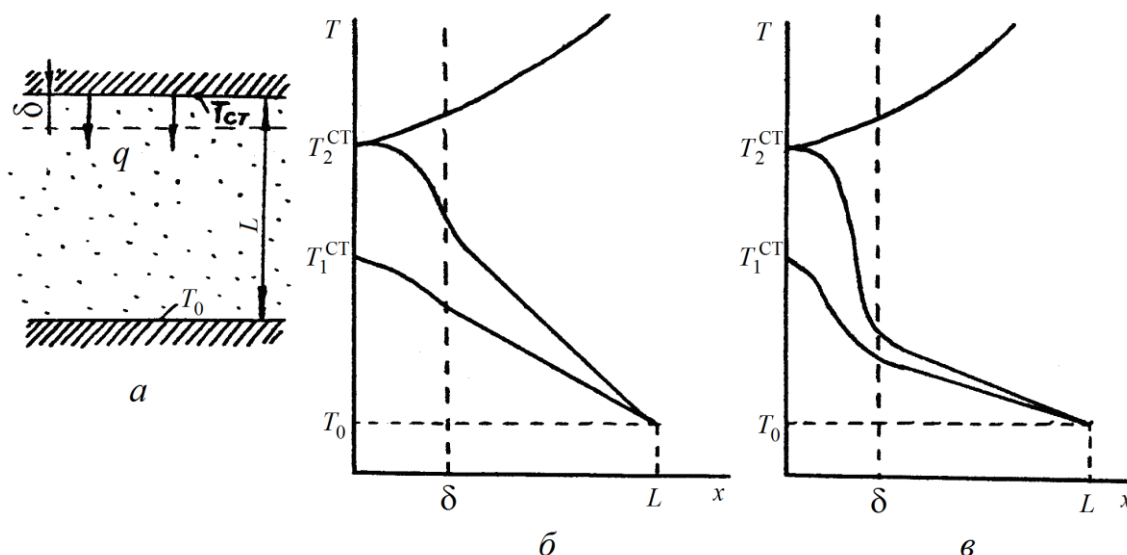


Рис. 6.3. Схема зажигания горючей смеси от нагретого тела по Я.Б. Зельдовичу

Так как скорость $W(T)$ сильно зависит от температуры, то можно считать, что реакция окисления идет практически только в узком слое δ , прилегающем к нагретой пластине, т.е. $L \gg \delta$. Тогда теплоотвод из зоны реакции в смесь можно количественно выразить законом Фурье:

$$q = \lambda \frac{-dT}{dx} \approx \lambda \frac{T_{\text{ст}} - T_0}{L}. \quad (6.7)$$

Далее, подставляя сюда dT/dx из полученного выше выражения (6.6), приходим к уравнению

$$\frac{2Q_{\text{гор}}}{\lambda} \cdot W(T_{\text{ст}}) \cdot \frac{RT_{\text{ст}}^2}{E} = \left(\frac{T_{\text{ст}} - T_0}{L} \right)^2 \quad (6.8)$$

и после несложных преобразований получаем основное уравнение процесса зажигания

$$L = \sqrt{\frac{\lambda(T_{\text{ст}} - T_0)^2 \cdot E}{2Q_{\text{гор}} W(T_{\text{ст}}) \cdot RT_{\text{ст}}^2}}. \quad (6.9)$$

Основное уравнение процесса зажигания связывает геометрические размеры горючей смеси с температурой стенки и физико-химическими свойствами горючей смеси при воспламенении. Анализ его позволяет, например, предсказать пределы воспламенения горючих веществ, максимально допустимые, пожаровзрывобезопасные размеры и температуру источников зажигания и т.д. Например, для раскаленного шарика (искры сварки и т.п.) его критический диаметр будет равен

$$d_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{\lambda(T_{\text{ст}} - T_0)^2 \cdot E}{2Q_{\text{гор}} W(T_{\text{ст}}) \cdot RT_{\text{ст}}^2}}. \quad (6.10)$$

Для раскаленной проволоочки в цилиндрической трубе с горючей смесью

$$r \cdot \ln \frac{R}{r} = \sqrt{\frac{\lambda(T_{\text{ст}} - T_0)^2 \cdot E}{2Q_{\text{гор}} W(T_{\text{ст}}) \cdot RT_{\text{ст}}^2}}, \quad (6.11)$$

где R – радиус трубы, м; r – радиус проволоочки, м.

Таким образом, уравнение (6.9) позволяет рассчитывать основные параметры и условия процесса зажигания от нагретой поверхности.

6.1.3. Особенности зажигания газо- и паровоздушных смесей нагретой поверхностью

Критическая температура зажигания всегда выше температуры самовоспламенения смеси. Причиной этому является теплоотвод из приповерхностного слоя, в котором начинаются реакции окисления: теплоотвод в стенку и в газовую смесь. Чтобы смесь воспламенилась, необходимо выделение большого количества теплоты реакции. Это возможно только при достаточных размерах поверхности металлического шарика, массы и площади поверхности источника зажигания для прогрева необходимого объема горючей смеси. Чем больше запасено источником теплоты, тем ниже температура зажигания (рис. 6.4).

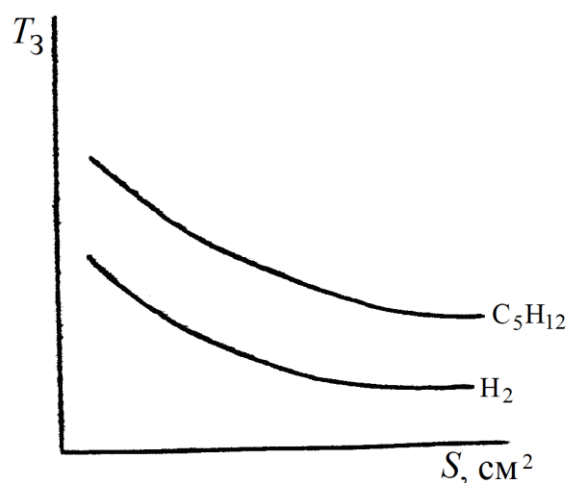


Рис. 6.4. Зависимость критической температуры зажигания от площади поверхности металлического шарика

Данное обстоятельство однозначно подтверждается экспериментами. Так, критическая температура зажигания от металлического шарика снижается с увеличением его диаметра:

Диаметр шарика d , мм	$T_{\text{зж}}$, °C
2	1000
3	800
4	600

В реальных условиях при нагревании газо- и паровоздушной смеси каким-либо «горячим телом» часть горючего в пристенном слое окисляется и концентрация его быстро снижается. При этом, естественно, снижается и скорость реакции, а значит и скорость тепловыделения.

Поэтому для достижения критической температуры зажигания необходима компенсация теплотерь, которая может быть достигнута повышением температуры нагретого тела. Но здесь существенную роль может играть каталитическая активность поверхности источника зажигания. Если на его стенке происходит ингибирование реакции окисления (деактивация активных центров), то $T_{\text{заж}}$ повышается. Если же процесс катализируется, то происходит ускорение реакции окисления, и поэтому следовало бы ожидать снижения температуры зажигания. Но наблюдается неожиданное на первый взгляд явление.

Например, для зажигания платиной, которая каталитически активна, необходима более высокая температура, чем в случае инертного материала, причем максимум ее приходится на стехиометрический состав горючей смеси. Причиной этого парадокса является интенсивный расход реагирующих компонентов вблизи каталитической поверхности (рис. 6.5).

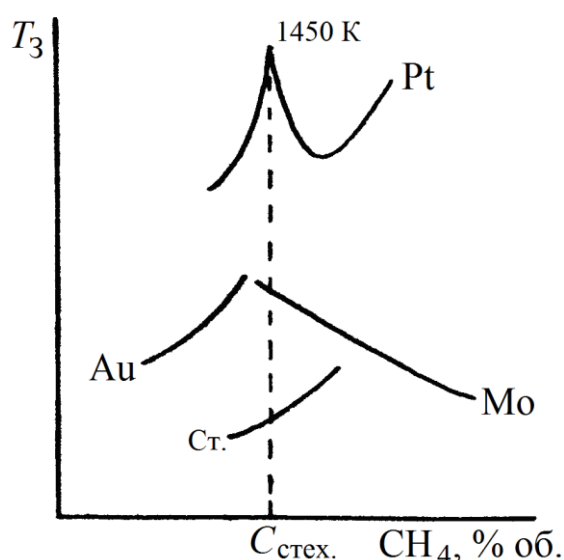


Рис. 6.5. Влияние природы металла на температуру зажигания метановоздушной смеси

Приведенные на рисунке данные для метана показывают, что наибольшей каталитической активностью среди этих металлов обладает платина, наименьшей – сталь. Однако температура самовоспламенения, измеренная в платиновом сосуде, будет ниже, чем в таком же стеклянном. Именно этим принципиально отличается физико-химия явлений зажигания и самовоспламенения газов и паров. До сих пор теорию процесса зажигания мы рассматривали в стационарных условиях, т.е. при установившемся, стационарном процессе теплопередачи (все его пара-

метры постоянны). В реальных условиях процесс нестационарный и гораздо сложнее. Источник зажигания в горючей среде появляется внезапно. В этом случае распределение температуры или ее градиент будет иметь графический вид, приведенный на рис. 6.3, в. За короткий промежуток времени в газе прогреется только слой δ . Остальной объем газовой смеси останется практически холодным. Уравнение теплового потока в этом случае будет иметь следующий вид:

$$q = \lambda \frac{T_{ст} - T_0}{\delta} + \bar{c}_p \rho \frac{dT}{d\tau}. \quad (6.12)$$

Тепловой поток будет значителен только в слое δ , а в остальной части горючей смеси – невелик.

На практике очень часто приходится иметь дело с подвижными горючими смесями. В этом случае у границы поверхности источника зажигания возникает неподвижный слой. Для расчета критических условий зажигания толщины неподвижного и тепловыделяющего пограничных слоев принимаются равными друг другу, а вместо выражения (6.1) используется формула Ньютона для конвективной теплопередачи:

$$q = \alpha \cdot (T_{ст} - T_0), \quad (6.13)$$

где α – коэффициент теплоотдачи от стенки в подвижную газовую среду.

Критическим условиям зажигания соответствует равенство процессов теплоотвода и тепловыделения в слое δ , которое описывается уравнением теплового баланса.

Из него можно вывести выражение, которое позволяет оценить определяющий размер нагретого тела, способного вызвать воспламенение движущегося потока горючей смеси с заданными физико-химическими свойствами.

6.2. Зажигание электрической искрой

6.2.1. Основные виды и характеристики источников зажигания

Все источники зажигания можно разделить на несколько групп по природе энергетического импульса воздействия на горючую среду (рис. 6.6).

Химические импульсы появляются при непосредственном контакте горючих веществ с негорючими окислителями и химическом взаимодействии между ними с экзотермическим эффектом.

Микробиологические импульсы проявляются тогда, когда горючее вещество служит питательной средой для жизнедеятельности микроорганизмов.



Рис. 6.6. Классификация источников зажигания

Наиболее часто на практике пожары возникают от тепловых источников зажигания.

Открытое пламя обычно имеет температуру 800–1000 К, а при горении отдельных видов горючих веществ достигает 3000 К. Так, например, температура пламени:

спички	890–910 К
стеариновой свечи	920–1200 К
керосиновой лампы	1050–300 К
древесной лучины	1120–1270 К
бензиновой зажигалки	1470–1570 К
природного газа	2470 К
метана	70 К
ацетилена	3420 К

Открытое пламя во всех случаях приводит к воспламенению горючих газо-, паро- и пылевых смесей $T = T_{ст} - qx/\lambda$ душных смесей, т.к. его минимальная температура 870–970 К, что всегда выше температуры самовоспламенения известных горючих веществ. Практически для воспламенения горючей смеси надо гораздо меньше теплоты, чем та, которую

содержит любое пламя любого размера. Для воспламенения твердых веществ помимо высокой температуры требуется более длительное воздействие пламени. Так, например, термит, температура горения которого около 3300 К, за две секунды прожигает сосновую доску толщиной 15 мм насквозь, но не зажигает ее. В то же время пламя объемом всего 1 см³ с температурой 1200 К при воздействии в течение 15–20 с воспламеняет ее.

Открытое пламя часто является источником большого количества лучистой энергии.

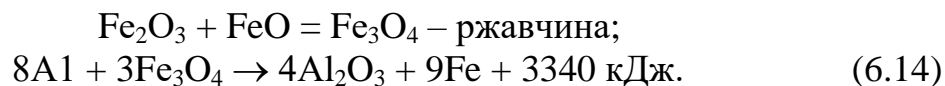
Топочные искры образуются при сжигании топлива. Искры возникают в результате различных причин, обусловленных несовершенством оборудования и организации самого процесса горения. Температура таких искр достаточно высокая – более 1000 К. Искры способны воспламенять только подготовленные к горению газопаровоздушные смеси, осевшую горючую пыль, пролитые жидкости и т.п.

Фрикционные искры образуются при соударении или трении деталей машин и оборудования, инструментов, твердых предметов и т.п. При этом происходит механическое разрушение поверхности материала и отрыв различных по величине частичек разогретого вещества, чаще всего металла. Высокая начальная температура и скорость окисления этих частичек предопределяет их способность разогреваться во время полета. При соударении стальных деталей с содержанием углерода до 0,8 % максимальная начальная температура обрывающихся частиц не ниже 1600 К. Окисление металлических частичек, как и всякая реакция окисления, происходит с выделением теплоты. При оптимальных соотношениях температуры частицы, скорости движения и скорости образования на ее поверхности оксидной пленки может произойти воспламенение окружающей горючей среды. Большую роль при этом играет продолжительность соприкосновения такой искры с горючей смесью. Так, например, время существования искр от трения стали о наждачный камень не превышает в среднем одной секунды, а их температура – не выше 870–970 К. Такие искры не могут воспламенить природный газ, у которого период индукции равен нескольким секундам при самовоспламенении. Если время жизни этих искр увеличить до трех секунд, то природный газ воспламенится.

До недавнего времени считалось, что истирание таких мягких металлов, как медь и алюминий, не может приводить к пожароопасному искрообразованию. Однако оказалось, что они в определенных условиях могут давать опасные искры. И наоборот, многие металлы и сплавы при истирании не дают пожароопасных искр с высокой энергией.

Способность металлов и сплавов к фрикционному искрообразованию обуславливается в первую очередь их химической природой, а не твердостью.

Особый характер имеет искрообразование при соударении и трении алюминиевых деталей со стальными поверхностями, покрытыми ржавчиной. В этом случае протекает термитная химическая реакция с выделением большого количества теплоты:



Разряды статического электричества возникают в результате электризации. **Электризация** – это разделение положительных и отрицательных зарядов. В настоящее время нет единой теории статического электричества, а существует ряд гипотез. Наиболее распространена гипотеза о контактной электризации жидких и твердых веществ. Электризация возникает при трении двух разнородных веществ, обладающих различными атомными и молекулярными силами притяжения на поверхности соприкосновения. По крайней мере одно из них должно быть диэлектриком. При этом происходит перераспределение электронов и ионов вещества, образующих двойной электрический слой с зарядами противоположных знаков.

Пары и газы электризуются только в том случае, если в них присутствуют твердые или жидкие примеси либо продукты конденсации. Наэлектризованные тела несут заряды статического электричества и оказывают силовое воздействие друг на друга. В окружающем их пространстве образуется электрическое поле, воздействие которого обнаруживается при внесении в него заряженных или нейтральных тел. Основными его параметрами являются **напряженность и потенциал отдельных точек**. В ряде производств потенциал относительно земли достигает огромных значений. Например, при фильтрации бензина с асфальтом через шелк – 335 кВ. Токи составляют несколько микроампер.

Разряд статического электричества возникает тогда, когда напряженность электростатического поля над поверхностью диэлектрика или проводника достигает критического, пробивного напряжения. Для воздуха пробивное напряжение составляет $3 \cdot 10^3$ В/мм. Статическое электричество может вызвать воспламенение при следующих условиях:

- при наличии источников статических зарядов;
- накоплении значительных зарядов на контактирующих поверхностях;
- достаточной разности потенциалов для электрического пробоя среды;
- возможности возникновения электрических разрядов.

Статическое электричество может накапливаться на человеке. Заряд может достигать 15 кВ, а энергия разряда – от 2,5 до 7,5 мДж.

Разряды **атмосферного электричества** – это электрические разряды в атмосфере между отрицательно заряженным облаком и землей. Молния имеет следующие параметры: сила тока – до 100 кА, напряжение – несколько миллионов вольт, температура – до 30 000 К. Действие молнии – тепловое, силовое и химическое. Длительность разряда – до 0,1 мс, энергия разряда – в среднем 100 МДж. Воздействие молнии обычно двойное: прямой удар и вторичные проявления (электростатическая индукция). Прямой удар прожигает стальной лист толщиной до 4 мм. Вторичные проявления характеризуются возникновением на больших металлических массах (крыши домов, технологическое оборудование и т.п.) многочисленных искровых разрядов, индуцированных молнией. Энергия их может превышать 250 мДж.

Несмотря на многочисленность источников зажигания, все они по своей природе могут быть разделены на несколько основных видов. Зажигание такими из них, как топочные, фрикционные искры, частички расплавленного металла и т.п., носит тепловую природу и описывается теоретическими представлениями, рассмотренными выше. Электрические искры имеют свои отличительные особенности, поэтому их необходимо рассмотреть отдельно.

6.2.2. Элементы тепловой теории зажигания электрической искрой

Электрическая искра – один из наиболее распространенных способов зажигания в технике, она является частой причиной возникновения пожаров и взрывов. И если другие виды источников зажигания образуются, как правило, в результате аварий, их в известной степени можно предвидеть, то явление зажигания электрической искрой меньше всего поддается контролю, возникает неожиданно и в качестве причины пожара не всегда доказуемо. Само явление электрического разряда недостаточно изучено.

Электрический разряд – это сложное физико-химическое явление, в результате которого в диэлектрике в зоне проскока (пробоя) искры образуется канал разряда, в котором происходит возбуждение и ионизация молекул газа с выделением большого количества теплоты. Образуется и плазма. Схема искрового разряда представлена на рис. 6.7.

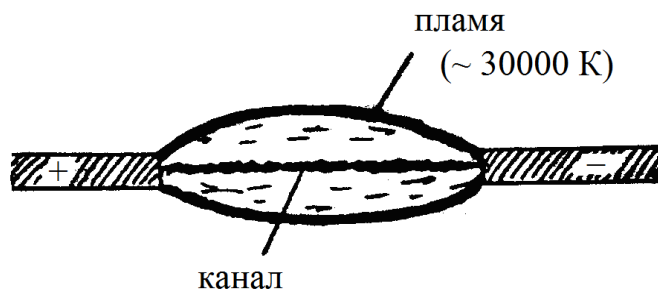


Рис. 6.7. Схема искрового электрического разряда

В зоне электрического разряда происходит мгновенное развитие химических реакций горения, при этом период индукции практически отсутствует. Выделенная в разрядном канале теплота приводит к сгоранию горючей смеси, но количества ее может не хватить для образования и распространения устойчивого фронта пламени. Поэтому для каждого вида горючего, в зависимости от соотношения его с окислителем, существует наименьшее, критическое значение мощности электрической искры. Минимальная мощность разряда есть функция состава горючей смеси, давления, температуры и т.д.:

$$E_{кр} = f(C_{гор} / C_{ок}, P, T). \quad (6.15)$$

Теория теплового механизма зажигания электрической искрой разработана академиком Я.Б. Зельдовичем. Рассмотрим некоторые элементы этой теории. Представим горючую смесь, в центре которой расположен точечный источник зажигания в виде электрической искры (рис. 6.8).

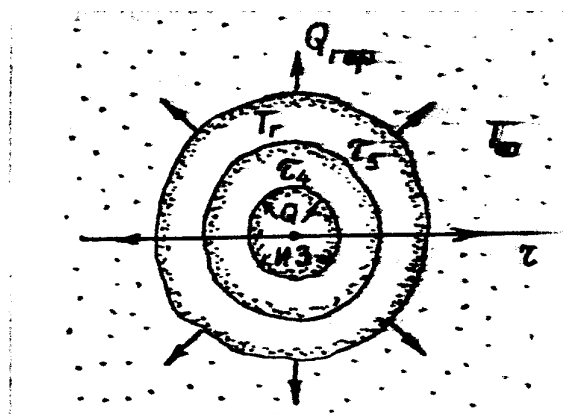


Рис. 6.8. Схема тепловых потоков при искровом зажигании (ИЗ)

За время $\tau_1 > 0$ источником зажигания (ИЗ) выделяется ΔQ , Дж, теплоты. К ней будет добавляться теплота химической реакции $Q_{гор}$.

Часть выделяющейся теплоты будет передаваться теплопроводностью в холодную горючую смесь.

Если мощность искры мала, то нагреваемого объема недостаточно для поддержания в начальный момент реакции горения, поэтому смесь охлаждается и воспламенения не происходит (рис. 6.9, сплошные линии $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$).

При увеличении мощности искры нагреваемая ею часть объема смеси будет больше. В этом случае выделяемой теплоты реакции уже достаточно для компенсации теплоотвода в холодную смесь. Возникает устойчивый фронт горения, пламя распространяется по всему объему смеси (пунктирные линии $\tau_4 > \tau_5$).

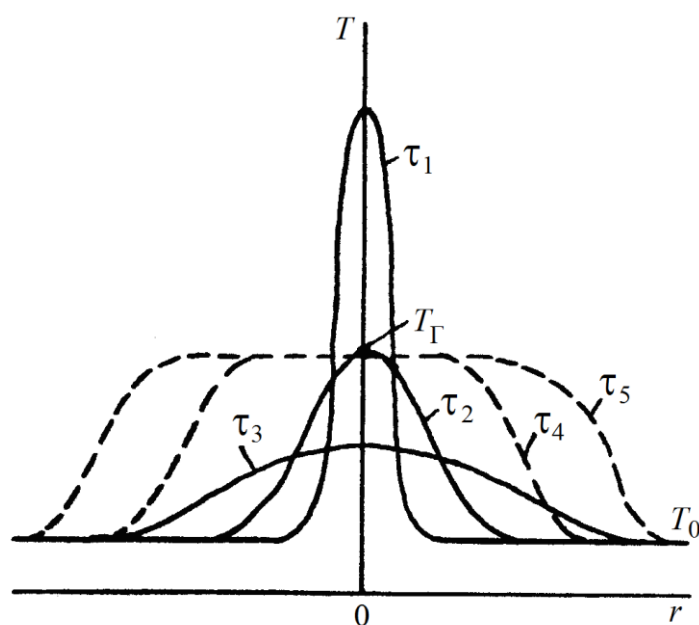


Рис. 6.9. Температурное поле вокруг ИЗ
(r – расстояние в разное время τ)

Представленные на рис. 6.9 зависимости изменения температуры описываются следующим уравнением:

$$T = T_0 + \frac{Q}{c_p \cdot \rho \cdot (4\pi \cdot a \cdot \tau)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4a\tau}}, \quad (6.16)$$

где T_0 – начальная температура горючей смеси, К; c_p – средняя теплоемкость смеси, кДж/кг·К; a – температуропроводность, м²/с; ρ – плотность свежей смеси, кг/м³; r – радиус смеси, приведенный к ее начальной плотности, м.

Максимальная температура в точке $r = 0$ нагретой зоны изменяется во времени по гиперболическому закону (рис. 6.10):

$$T_{\max} = T_0 + \frac{Q}{\bar{c}_p \cdot \rho \cdot (4\pi \cdot a \cdot \tau)^{3/2}}. \quad (6.17)$$

Если искра нагревает некоторый объем горючей смеси до температуры горения T_Γ (точка 1) и если время охлаждения объема смеси до температуры $T_\Gamma - \theta$ (точка 2) больше или равно времени реакций $\tau_{\text{хр}}$ в зоне нагрева, то воспламенение возможно:

$$\Delta\tau_{\text{охл}} \geq \tau_{\text{хр}} \dots (\tau_{\text{хр}} \approx 10^{-4} \text{ с}). \quad (6.18)$$

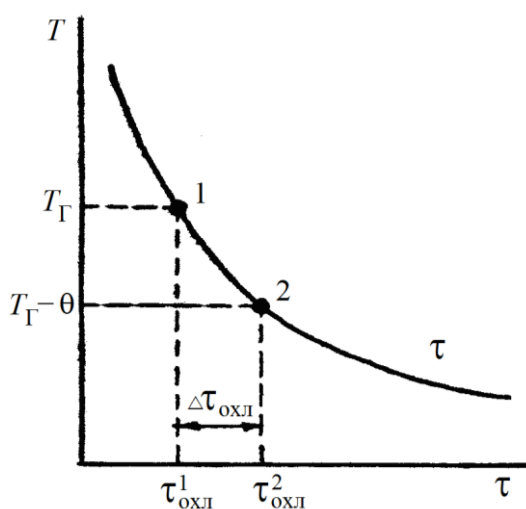


Рис. 6.10. Изменение T_{\max} во времени

Здесь $\theta = RT^2/E$ – характеристический интервал температуры, который означает, что при снижении температуры в зоне горения от T_Γ до $T_\Gamma - \theta$ скорость реакции снижается в e раз, причем при температуре $(T_\Gamma - \theta)$ горение становится невозможным.

Произведя математические преобразования выражения (6.16) и подставив далее в него теплофизические параметры газовой смеси, можно получить численные значения **критического радиуса эквивалентной сферы** разогретых газов, которая способна зажечь горючую смесь данного вида и состава:

$$r_{\text{эКВ}} \geq 3,7\delta_\phi, \quad (6.19)$$

где δ_ϕ – толщина фронта пламени.

Для большинства горючих газовых смесей $\delta_\phi \approx 0,1$ мм, т.е. $r_{\text{эКВ}} = 0,4\text{--}0,5$ мм. В табл. 6.1 приведены расчетные критические радиу-

сы эквивалентной сферы для некоторых стехиометрических смесей горючих газов и паров с воздухом.

Таблица 6.1

Расчетные критические радиусы смесей стехиометрического состава газов и паров

Вещество	$r_{кр}$, мм
Метан	1,03
Этан	0,90
Пропан	0,92
Бутан	0,95

Вещество	$r_{кр}$, мм
Бензол	0,85
Метанол	0,76
Водород	0,26
Ацетилен	0,28

Для создания очага минимального критического размера к горючей смеси необходимо локально подвести некоторое минимальное количество энергии. Приблизительно ее величина определяется следующим выражением:

$$Q_{\min} = \frac{\lambda_{\Gamma}^3 \cdot T_0^2 \cdot (T_{\Gamma} - T_0)}{u_{\text{н}}^3 \cdot p_0^2 \cdot c_p^2}, \quad (6.20)$$

где $U_{\text{н}}$ – нормальная скорость распространения пламени, м/с; p_0 – начальное давление смеси, Па.

Таким образом, для зажигания электрической искрой также существуют критические условия, определяемые минимальной энергией зажигания, необходимой для создания элемента пламени, способного к распространению.

6.3. Минимальная энергия зажигания, зависимость ее от некоторых параметров, практическое применение

Минимальная энергия зажигания E_{\min} – это наименьшее значение электрического разряда, способного воспламенить наиболее легко воспламеняющуюся смесь горючего газа, пара или пыли с воздухом.

Минимальная энергия зажигания – один из показателей пожарной опасности веществ; применяется при разработке мероприятий по пожаровзрывобезопасности и электростатической искробезопасности технологических процессов с обращающимися горючими газами, жидкостями и пылями. Эти мероприятия касаются выбора взрывобезопасного электрооборудования, материалов, условий их безопасной эксплуатации и т.д.

Минимальная энергия зажигания зависит от множества различных параметров. Она определяется экспериментально (см. ГОСТ 12.1.044).

Зависимость энергии зажигания от концентрации горючего имеет параболический характер. Так, например, у алканов каждая кривая имеет минимум, причем E_{\min} в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы вещества снижается.

E_{\min} зависит от химической природы вещества. Например, для смесей с воздухом ряда веществ она имеет следующие значения:

Вещество	E_{\min} , мДж	Вещество	E_{\min} , мДж
Водород	0,019	Сера	0,30
Ацетилен	0,019	Алюминий	0,50
Диэтиловый эфир	0,19	Оксид углерода	8,00
Метан	0,33	Пшеничная пыль	20,0
Этан	0,27	Сахар	10,6
Пропан	0,35	Стеариновая кислота	25,0

Раздел III

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ

Тема 7

ГОРЕНИЕ ГАЗОВ. УДАРНЫЕ ВОЛНЫ И ДЕТОНАЦИЯ

Как правило, горение возникает от какого-либо источника зажигания. Это, по существу, только начальная стадия процесса горения, его инициирование. Данная стадия, безусловно, важна с точки зрения профилактики пожаров и взрывов. Но предотвратить их не всегда удастся, поэтому для практических работников пожарной охраны большое значение имеет возможность прогнозирования динамики развития горения, а именно, в каком режиме и с какими параметрами будет развиваться пожар или взрыв на реальных объектах. Кроме того, в практической деятельности приходится сталкиваться с необходимостью реставрации картины развития уже происшедших пожаров и взрывов. Для этого необходимо знать основные закономерности процессов распространения, развития горения. Эти сведения необходимы также для правильного выбора наиболее эффективного вида и способа применения огнетушащего средства в конкретных условиях.

Выше мы познакомились с различными режимами горения газов: кинетическим и диффузионным, ламинарным и турбулентным. Кинетическое горение возможно только в предварительно перемешанных смесях горючего и окислителя. Во всех остальных случаях горение будет протекать в диффузионном режиме. Кинетический режим более простой в теоретическом плане, поэтому именно с него мы и начнем изучение процесса горения газов.

7.1. Общие закономерности кинетического режима горения

Если с помощью оптического прибора рассмотреть кинетическое пламя в неподвижной горючей смеси, то можно увидеть следующую картину (рис. 7.1).

Справа находятся нагретые до высокой температуры $T_{\text{шт}}$ продукты горения, слева – холодная с температурой T_0 исходная горючая смесь, а между ними – ярко светящаяся полоска – фронт пламени с толщиной δ . Горючий компонент во фронте пламени сгорает, и в продуктах

горения его концентрация практически равна нулю. Естественно, температура продуктов горения $T_{\text{пр}} = T_{\Gamma} \gg T_0$ – температуры исходной смеси. Поскольку теплота распространяется от горячего к холодному, в сторону исходной смеси будет идти тепловой поток q , нагревая прилегающий к ней слой, так называемую зону подогрева. Передача теплоты от нее осуществляется теплопроводностью. Смесь в этом слое воспламенится при достижении температуры самовоспламенения. Зона горения переместится туда, затем в следующий слой, следующий и т.д. Фронт пламени будет непрерывно перемещаться до самой границы горючей смеси. Такое распространение пламени называют нормальным, или дефлаграционным, горением.

Нормальное, или дефлаграционное, горение – это распространение пламени по однородной горючей среде, при котором фронт пламени движется вследствие ее послойного разогрева по механизму теплопроводности от продуктов горения.

Толщина фронта пламени, как правило, не превышает десятых долей миллиметра.

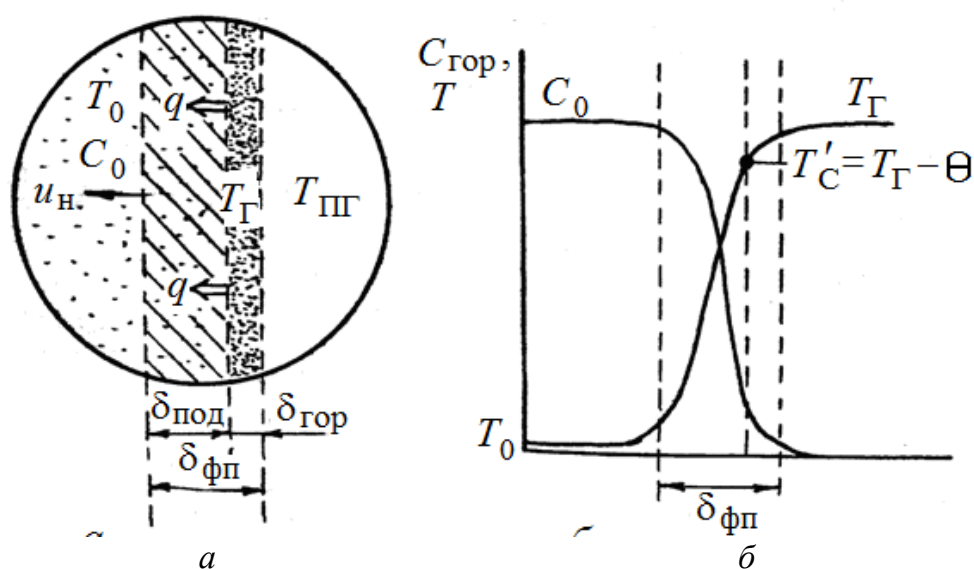


Рис. 7.1. Схема фронта (а) и изменение температуры и концентрации горючего (б) в кинетическом пламени

Поэтому его обычно принимают за поверхность, отделяющую исходную смесь от продуктов горения. Как показали исследования, своим свечением фронт пламени обязан многоатомным радикалам: $C=C\cdot$, $\cdot CH_2$, $\cdot HCO$ и др. Есть в пламени и ионы, концентрация которых достигает $10^{16} - 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Возникновение ионов в пламени имеет химическую и термическую природу.

Нормальная скорость распространения пламени u_n – это минимальная скорость, с которой пламя может распространяться в горючей среде по нормали к своему фронту. Размерность ее – [м/с]. Нормальная скорость является важной характеристикой горючей смеси.

Форма фронта пламени, возникшего от небольшого источника зажигания в неподвижной однородной среде – сферическая, а в ряде случаев, например при горении в трубах, может быть плоской. Наблюдаемая в реальных условиях скорость распространения пламени относительно неподвижных предметов (стенки трубы, сосуда и т.п.), называется **видимой скоростью**.

В зависимости от направления и величины линейной скорости v потока газовой смеси фронт пламени может быть неподвижным (стационарным) или движущимся. Стационарное пламя возникает в тех случаях, когда горючая смесь движется навстречу фронту пламени с такой же скоростью, т.е. $v = u_n$. Типичным примером стационарного пламени является пламя факельных горелок в промышленных печах, лабораторных горелок Бунзена, Теклю и др. (рис. 7.2).

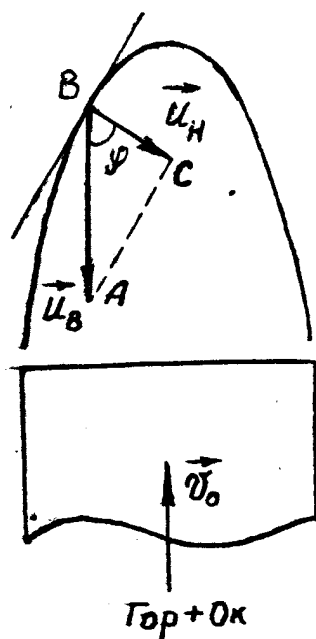


Рис. 7.2. Схема распространения пламени в горелке Бунзена

В них видимая скорость пламени равна скорости горючей смеси:

$$v_0 = u_n = V_0 / S, \quad (7.1)$$

где v_0 – скорость горючей смеси, м/с; V_0 – расход смеси, м³/с; S – площадь поперечного сечения газового потока, м².

Аналогично для фронта пламени можно записать:

$$u_H = V_0 / F, \quad (7.2)$$

где F – площадь всей поверхности пламени, м^2 .

Подставляя в выражение (7.2) значение V_0 из выражения (7.1), получаем

$$u_H = u_B \cdot S / F, \quad (7.3)$$

т.е. нормальная скорость пламени во столько раз меньше видимой, во сколько площадь поперечного сечения трубы меньше поверхности пламени.

Векторы нормальной и видимой скоростей пламени в горелке Бунзена составляют угол φ , поэтому для скалярных величин из прямоугольного треугольника ABC следует, что

$$u_H = u_B \cdot \cos \varphi. \quad (7.4)$$

Эта закономерность называется **законом косинуса**. Ее установил один из основателей теории горения, российский физик-метеоролог В.А. Михельсон.

Очень важной особенностью фронта пламени является то, что нормальная скорость его распространения представляет собой также объемную скорость горения газовой смеси:

$$u_H = [\text{м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с})] = [\text{м/с}], \quad (7.5)$$

т.е. показывает, сколько объемов смеси сгорает в единицу времени на единице площади фронта пламени. Это позволяет для любого газа определить массовую скорость горения u_m :

$$u_m = u_H \cdot \rho_0, \quad (7.6)$$

где ρ_0 – плотность исходной горючей смеси, кг/м^3 .

Выражение (7.6) широко используется в теории распространения пламени в паро- и газоздушных смесях при исследовании материального и теплового балансов процессов горения.

7.2. Элементы тепловой теории распространения пламени

Сущность механизма теплового распространения пламени, как было установлено выше, заключается в передаче теплоты из зоны горения теплопроводностью и разогрев прилегающего слоя свежей горючей смеси до температуры самовоспламенения.

Кроме тепловой, существует также диффузионная теория распространения пламени. Согласно этой теории пламя распространяется вследствие диффузии активных центров из зоны горения в свежую смесь. Там они инициируют реакции окисления, которые приводят к разогреву смеси с последующим ее воспламенением. Диффузионная теория применяется в основном для процессов горения, протекающих по цепному механизму, т.е. для холодного пламени.

Безусловно, определенное участие активные центры принимают и при тепловом механизме распространения пламени. Наибольший интерес представляет та теория, которая позволяет достаточно просто и быстро вывести уравнение для вычисления нормальной скорости распространения пламени. С этой точки зрения более приемлема тепловая теория.

В существующем виде тепловую теорию разработали академики Я.Б. Зельдович, Н.Н. Семенов и профессор Д.А. Франк-Каменецкий. В основе ее лежит представление о подобии полей концентраций и температуры во фронте пламени.

Обратимся к рис. 7.1 и составим уравнение теплового баланса для фронта пламени. В результате сгорания 1 моля горючего газа или пара выделится Q кДж/моль теплоты и концентрация его понизится от C_0 до C . Теплота будет израсходована на нагрев горючей смеси от T_0 до T . Если принять теплоемкость смеси постоянной, то уравнение материального баланса будет иметь следующий вид:

$$Q(C_0 - C) = c_p(T - T_0). \quad (7.7)$$

При $T = T_r$ концентрация горючего $C = 0$, т.е.

$$Q \cdot C = c_p(T_r - T_0). \quad (7.8)$$

Разделив уравнение (7.7) на выражение (7.8), получим

$$(C_0 - C)/C_0 = (T - T_0)/(T_r - T_0). \quad (7.9)$$

Это соотношение указывает на то, что во фронте пламени концентрация и температура меняются по одному и тому же закону. Следовательно, скорость реакции горения зависит в основном от температуры. Это означает, что реакции горения протекают в очень узкой части фронта пламени при температурах, близких к максимальной температуре горения. Толщина зоны горения составляет менее одной десятой части фронта пламени: $\delta_{гор} \approx 0,1\delta_{фп}$.

Уравнение для нормальной скорости горения выводится из общего уравнения теплопроводности

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c_p \rho_0 u_H \frac{dT}{dx} + Q_w = 0, \quad (7.10)$$

где $\lambda \frac{d^2 T}{dx^2}$ – потеря теплоты теплопроводностью; $c_p \rho_0 u_H \frac{dT}{dx}$ – расход тепла на нагрев исходной смеси; Q_w – тепловыделение процесса горения.

В зоне подогрева реакция горения не идет, поэтому уравнение (7.10) примет вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c_p \rho_0 u_H \frac{dT}{dx} = 0.$$

Интегрирование этого уравнения дает следующее выражение для градиента температуры в зоне подогрева:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{под}} = \frac{c_p \cdot \rho_0 \cdot u_0}{\lambda} (T_c - T_0). \quad (7.11)$$

В зоне горения нагрев исходной смеси практически отсутствует, поэтому уравнение (7.10) примет вид

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + Q \cdot w = 0,$$

или после интегрирования

$$\left(\frac{dT}{dx} \right) = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} w(T_\Gamma) \frac{RT_\Gamma^2}{E}}. \quad (7.12)$$

В точке T_c' должно соблюдаться условие

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{под}} = \left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{го}},$$

следовательно,

$$\frac{c_p \rho_0 u_H}{\lambda} (T_c' - T_0) = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda} w(T_\Gamma) \frac{RT_\Gamma^2}{E}}. \quad (7.13)$$

Из уравнения (7.13) путем преобразований, и принимая во внимание, что $T_c \approx T_\Gamma$, выводится уравнение для нормальной скорости распространения пламени

$$u_{\text{н}} = \sqrt{\frac{2Q\lambda w(T_{\Gamma}) \frac{RT_{\Gamma}^2}{E}}{[c_p \rho_0 (T_{\Gamma} - T_0)]^2}}. \quad (7.14)$$

В формуле (7.14) нет ни одного параметра, связанного с размерами, формой горючей смеси (объемом, удельной поверхностью и т.п.). Это говорит о том, что, в отличие от температуры самовоспламенения, нормальная скорость распространения пламени является физической константой горючей смеси и не зависит от условий ее экспериментального определения.

Значения $u_{\text{н}}$ применяются в расчетах скорости нарастания давления взрыва газопаровоздушных смесей, критического (гасящего) диаметра, при разработке мер пожаровзрывобезопасности, при исследовании причины возникновения пожаров и взрывов и т.д.

7.3. Влияние различных факторов на скорость распространения пламени

Уравнение (7.14) показывает, что нормальная скорость распространения пламени зависит от теплофизических свойств газопаровоздушной смеси. Но в еще большей степени скорость распространения зависит от ее физико-химических свойств – скорости и температуры реакции горения. Из уравнения видно, что

$$u_{\text{н}} \sim \sqrt{w(T_{\Gamma})} \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT_{\Gamma}}\right), \quad (7.15)$$

т.е. $u_{\text{н}}$ пропорциональна скорости реакции окисления и обратно пропорциональна температуре горения. Определяющим параметром здесь, безусловно, будет скорость реакции. Запишем уравнение скорости химической реакции горения:

$$w(T_{\Gamma}) = k_0 c_{\Gamma}^n c_{\text{ок}}^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (7.16)$$

Рассмотрим, как будет меняться скорость реакций окисления для смесей с разным соотношением горючего и воздуха (рис. 7.3).

Из графика видно, что для смеси стехиометрического состава коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$, скорость реакции окисления максимальна: $w(T_{\Gamma}) = w_{\text{стех}}$.

Скорость реакций окисления по сравнению со стехиометрической уменьшится, причем из-за снижения сразу и концентрации окислителя O_2 , и температуры горения, т.е. при последовательном снижении α (что эквивалентно увеличению концентрации $C_{гор}$ в смеси) скорость реакций окисления $w(T_r)$ будет последовательно снижаться.

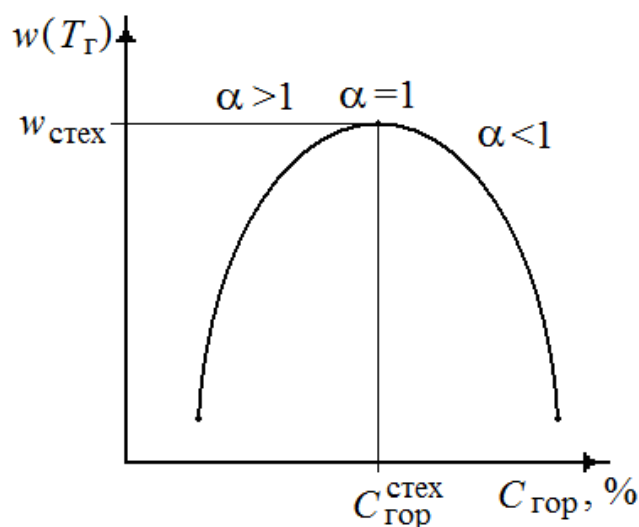


Рис. 7.3. Зависимость скорости горения от концентрации горючего в смеси

На графике при $C_{гор} > C_r^{стех}$ кривая становится нисходящей. Значит, при $\alpha > 1$ скорость реакций окисления также снижается, и в целом на графике получается парабола. Именно такая зависимость скорости реакции горения от концентрации горючего компонента в исходной смеси предопределяет параболический вид зависимости многих параметров процесса горения от состава смеси: температуры самовоспламенения и минимальной энергии зажигания, рассмотренных ранее, концентрационных пределов распространения пламени. Вид параболы имеет также и зависимость u_n от C_r (рис. 7.4).

Согласно теории u_n^{max} должна соответствовать стехиометрической концентрации. Однако экспериментальные ее значения несколько сдвинуты в сторону богатых смесей ($\alpha < 1$).

С увеличением начальной температуры смеси разность $T_r - T_0$, что стоит в знаменателе уравнения (7.14), уменьшается. Значит в целом дробь, т.е. скорость распространения пламени, должна повышаться, что и наблюдается на практике.

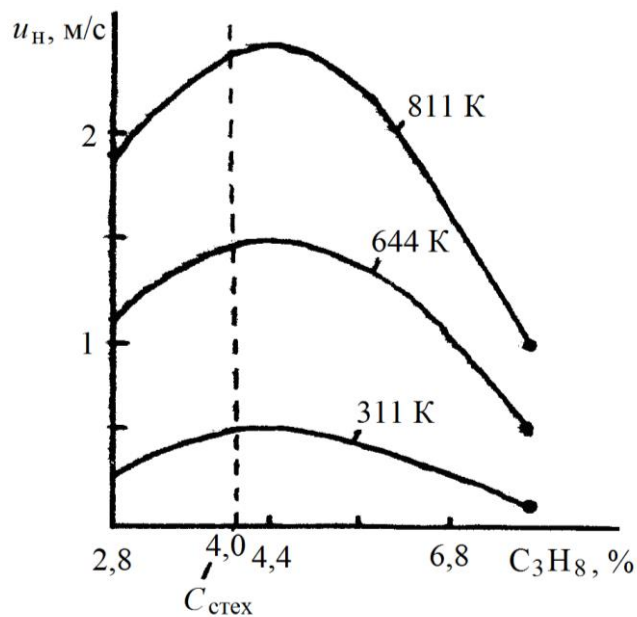


Рис. 7.4. Зависимость u_n от концентрации пропана в воздухе

Например, для смеси паров бензина и керосина с воздухом она имеет вид, приведенный на рис. 7.5.

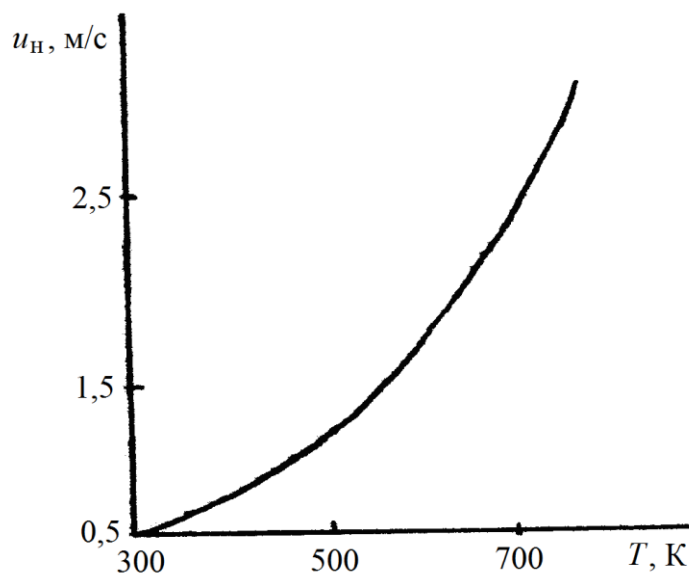


Рис. 7.5. Зависимость u_n от начальной температуры для смеси паров бензина и керосина с воздухом ($\alpha = 0,95$)

Для различных веществ u_n зависит от их химического строения и колеблется в довольно широких пределах (табл. 7.1).

Для большинства смесей углеводородных топлив с воздухом $u_n < 1$ м/с. При введении в горючую смесь балласта – избыточного воз-

духа или азота – заметно снижается температура горения. Введение в горючую смесь азота N_2 , аргона Ar, диоксида углерода CO_2 и т.п. газов разбавляет ее и тем самым снижает скорость реакции окисления и распространения пламени. Данные рис. 7.6 иллюстрируют эти факты.

Разная флегматизирующая способность этих газов связана с различием их теплофизических свойств, в частности теплопроводности. Более подробно этот вопрос будет изложен позже, при изучении свойств огнетушащих веществ.

Таблица 7.1

Нормальная скорость распространения пламени
для различных горючих смесей

Горючая смесь	Формула	u_H , м/с
Водород + воздух	$H_2 + 0,5(O_2 + 3,76N_2)$	1,60
Ацетилен + воздух	$CH\equiv CH + 2,5(O_2 + 3,76N_2)$	1,50
Ацетилен + кислород	$CH\equiv CH + 2,5O_2$	8,00
Этилен + воздух	$CH_2=CH_2 + 3(O_2 + 3,76N_2)$	0,60
Бутан + воздух	$C_4H_{10} + 6,5(O_2 + 3,76N_2)$	0,40
Метан + воздух	$CH_4 + 3(O_2 + 3,76N_2)$	0,34

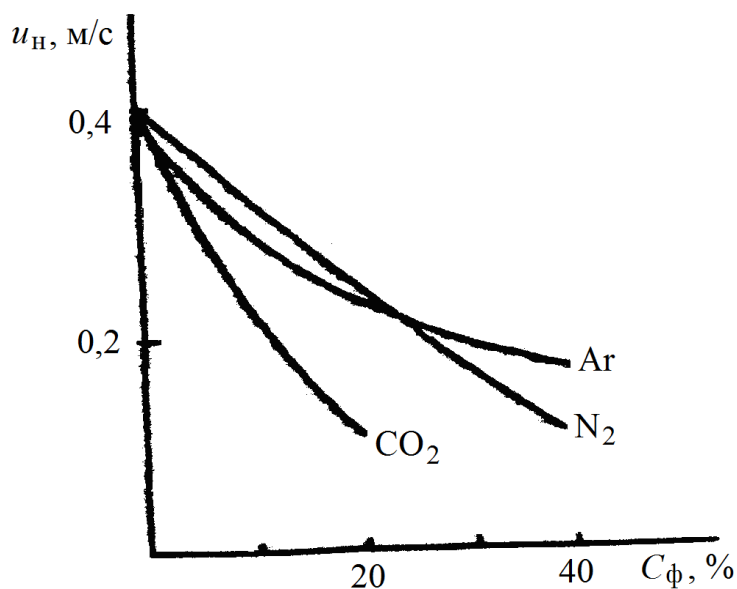


Рис. 7.6. Влияние флегматизаторов на скорость распространения пламени C_3H_8 ($\alpha = 1,15$)

7.4. Горение газов. Ударные волны и детонация

7.4.1. Режимы протекания окислительно-восстановительных реакций в горючих системах

Окислительно-восстановительные реакции в горючих смесях могут протекать в различных режимах. До сих пор мы говорили о **нормальном** (послойном или **дефлаграционном**) горении (**НГ**). Зона реакции при послойном горении сосредоточена в тонком слое – фронте пламени. Скорость фронта пламени относительно исходного вещества всегда *дозвуковая*. Механизм распространения послойного горения – *тепловой* или *диффузионно-тепловой*: воспламенение свежих слоев вещества происходит за счет их прогрева теплом, поступающим из зоны химической реакции, и за счет диффузии химически активных частиц.

В газовых смесях фронт нормального горения при ламинарном пламени распространяется со скоростями от десятков сантиметров до десятков метров в секунду. При дальнейшем течении реакции может произойти **турбулизация** газового потока, когда скорость горения и эффективная толщина фронта возрастают за счет конвективного переноса пламени местными пульсационными течениями. В пористых системах существенное ускорение горения происходит также за счет другого механизма: горячие газы продавливаются внутрь пор, резко увеличивая эффективную поверхность горения. Такой режим горения называют **конвективным горением (КГ)** пористых систем. Самоускоряющееся конвективное горение достигает скоростей 1 км/с.

Далее ускоряющееся горение как газообразных, так и конденсированных горючих веществ переходит в **низкоскоростную детонацию (НСД)** – волновой процесс с малой долей разложения непосредственно за фронтом волны сжатия. Наиболее быстрым режимом протекания реакции является **нормальная детонация (НД)** – гидродинамический волновой процесс распространения по веществу зоны экзотермической реакции со сверхзвуковой скоростью. Фронт волны имеет при этом малую толщину по сравнению с длиной заряда вещества (или длиной трубы в случае газов) в направлении распространения детонации. Фронт волны вместе с примыкающей областью течения продуктов реакции образует **детонационную волну (ДВ)**. Детонационная волна характеризуется высокими давлениями (до $20 \cdot 10^8$ – $400 \cdot 10^8$ Па для конденсированных и $15 \cdot 10^5$ – $40 \cdot 10^5$ Па для газов).

Выделяющаяся в зоне реакции энергия обеспечивает самоподдерживающееся распространение ДВ. Опыт показывает, что ДВ распространяется не затухая, в зарядах большой длины, если поперечный размер диаметра больше некоторого критического. Свойства ДВ чаще все-

го изучают в цилиндрических зарядах. Минимальный диаметр цилиндрического заряда, способного детонировать при любой длине, называется **критическим диаметром** ($d_{кр}$) **детонации** данного ВВ. Имеется также критическая толщина плоского слоя ВВ, которая обычно в 1,5–2 раза меньше $d_{кр}$. При $d > d_{кр}$ обычно вскоре после возникновения детонации устанавливается практически постоянная скорость самоподдерживающейся детонационной волны. Скорость и другие параметры ДВ зависят от состава ВВ, плотности, физической структуры, диаметра заряда и свойств оболочки. Детонацию называют идеальной, если исчезает зависимость свойств ДВ от диаметра заряда, тогда все свойства ДВ определяются только составом и термодинамическими характеристиками ДВ. Значения скорости для идеальной детонации лежат в пределах 2–9 км/с для конденсированных ВВ и 1,5–3,5 км/с – для газов; значения $d_{кр}$ для тех и других – от сотых долей миллиметра до десятков сантиметров. Для медленно реагирующих составов значение $d_{кр}$, в принципе, может быть сколь угодно большим, однако при $d_{кр} > 0,5$ м вещество часто не считают взрывчатым, т.к. возбудить в нем детонацию весьма трудно (пример: аммиачная селитра).

Рассмотренные выше режимы превращений (НГ, КГ, НСД, НД) отличаются передачей энергии в направлении распространения волны и механизмом инициирования химической реакции во фронте волны. Наиболее естественно реализуются режимы НГ и НД. Для НСД и КГ необходимы специальные условия, диапазон которых относительно узок. Указанные процессы имеют склонность к переходу в более высокопорядковый режим или к затуханию.

Итак, в порядке возрастания мощности и уровня параметров режимы располагаются в следующем порядке: НГ → КГ → НСД → НД. Указанная последовательность обладает рядом особенностей:

- при определенных условиях один режим может переходить в другой в поступательном направлении от процесса с низкоскоростными параметрами к высокопараметрическому;
- возможно возбуждение любого из перечисленных режимов, который может переходить в последующий;
- обратный переход НД → НСД → КГ → НГ исключается;
- чем выше порядок процесса, тем выше параметры процесса превращения (давление, скорость), тем меньше время его протекания.

На рис. 7.7 приведена схема трансформации рассматриваемых режимов.

Нормальное горение – явление, при котором механизм передачи энергии и распространения процесса определяются молекулярной теп-

лопроводностью; волновые эффекты отсутствуют, внешние условия позволяют надежно управлять процессом.

Конвективное горения – явление, при котором процесс развивается за счет фильтрации горячих продуктов горения из зоны горения вглубь не реагирующего вещества; роль волновых процессов существенна лишь в зоне горения, роль внешних условий в управлении параметрами режима ограничена.

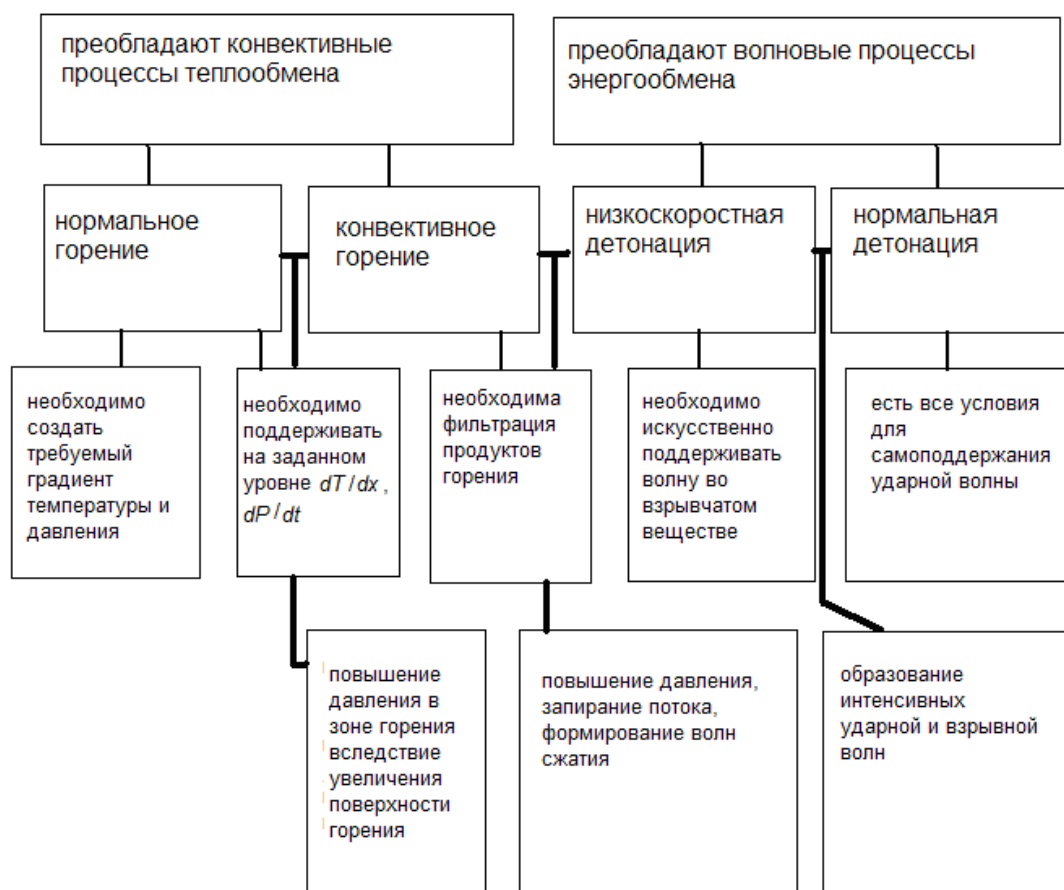


Рис. 7.7. Схема трансформации режимов

Низкоскоростная детонация – явление, при котором процесс возбуждается и поддерживается слабыми волнами сжатия, генерирующими химическую реакцию в локальных областях (очагах); физико-механическая структура заряда является в данном случае определяющим фактором; наличие оболочки способствует, а в ряде случаев и определяет возможность распространения процесса.

Нормальная детонация – процесс, который поддерживается совместным энерговыделением за счет локального и гомогенного разогрева среды за фронтом сильной ударной волны.

7.4.2. Предельные режимы нормального (дефлаграционного) горения и методы их оценки для реальных газо- и паровоздушных систем

Теория дефлаграционного горения не накладывает никаких ограничений на температуру горения газо- и паровоздушных смесей, а значит и на величину нормальной скорости распространения пламени. Согласно выражения (7.14) температура горения T_g может снижаться вплоть до температуры исходной горючей смеси T_0 . Однако в действительности это не так. До сих пор мы учитывали расход теплоты горения только на нагрев горючей смеси теплопроводностью в зоне подогрева фронта пламени. На самом же деле в реальных горючих системах существенную роль играют еще и другие виды тепловых потерь из зоны горения. Все зависит от формы и особенно от поперечного сечения сосуда, емкости или аппарата с горючей смесью.

Классическая тепловая теория распространения пламени позволяет оценить величину дополнительных тепловых потерь из зоны горения как в стенку, так и на излучение, и учесть их при расчетах скорости распространения пламени. Величина этих потерь может достигать 40 % от Q_H .

Тепловая теория позволяет сделать еще один очень важный для практики вывод: кинетические закономерности накладывают очень жесткие ограничения на процессы горения и распространения пламени, а именно при снижении температуры горения в результате тепловых потерь на величину $\theta = RT^2/E$ (характеристический интервал температуры) скорость химических реакций, а значит и скорость распространения пламени снижаются в e раз, и горение прекращается.

Это значит, что существует критическое значение $u_{H(кр)}$, которое равно

$$u_{H(кр)} = \frac{u_H}{\sqrt{e}} \quad \text{при} \quad T_{g(кр)} = T_g - \theta. \quad (7.17)$$

Критическую скорость распространения пламени можно оценить по следующему выражению:

$$u_{H(кр)} = \frac{1}{c_0 \rho_0} \sqrt{\frac{2e \lambda_{пл} q_{пот}}{\theta}}. \quad (7.18)$$

Расчеты и эксперименты показывают, что критическое значение нормальной скорости распространения пламени составляет примерно

0,04 м/с. С меньшей скоростью пламя распространяться не может ни в какой горючей системе.

Ранее мы установили, что $u_n = f(\alpha)$. Выражение (7.18) должно быть справедливо для значений α (избыток кислорода) как меньше, так и больше единицы. Это означает, что существуют два значения концентраций горючего вещества, при которых нормальная скорость распространения пламени достигает своих критических значений. Их называют концентрационными пределами распространения пламени (сокращенно – КПР).

Нижний и верхний концентрационный предел распространения пламени (воспламенения) – соответственно минимальное и максимальное содержание горючего вещества в однородной смеси с окислительной средой, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Обозначается как НКПР (φ_n) и ВКПР (φ_v).

НКПР применяется при определении категории производств по пожаровзрывоопасности. Кроме того, КПР применяют при расчете взрывобезопасных концентраций газов, паров, пылей в воздухе рабочей зоны, внутри технологического оборудования, трубопроводов, при проектировании вентиляционных систем.

Область концентраций горючего, заключенная между КПР, называется областью распространения пламени, или областью воспламенения.

Горючие смеси, в которых концентрация горючего вещества находится вне области воспламенения, не могут быть зажжены даже от самого мощного источника зажигания. Если смесь не имеет КПР, то она вообще негорючая.

КПР связаны с критической скоростью распространения пламени, которая, в свою очередь, зависит от скорости реакции, температуры горения и т.д. Следовательно, КПР зависят от химических, теплофизических свойств, а также параметров состояния горючего вещества и окислителя. Рассмотрим влияние на КПР важнейших из них.

Зависимость КПР пламени от химической природы горючего вещества

КПР существенно зависит от длины углеродной цепи и от класса органического вещества, т.е. наличия различных функциональных групп. Так, в гомологическом ряду с увеличением числа углеродных атомов в цепи снижаются оба КПР пламени, причем область воспламенения существенно сужается. Например, для гомологического ряда метана данная зависимость показана на рис. 7.8.

Влияние на КПР пламени различных функциональных групп (кратных связей, карбонильных, карбоксильных, гидроксильных, простых и сложноэфирных групп) наглядно иллюстрируется данными табл. 7.2.

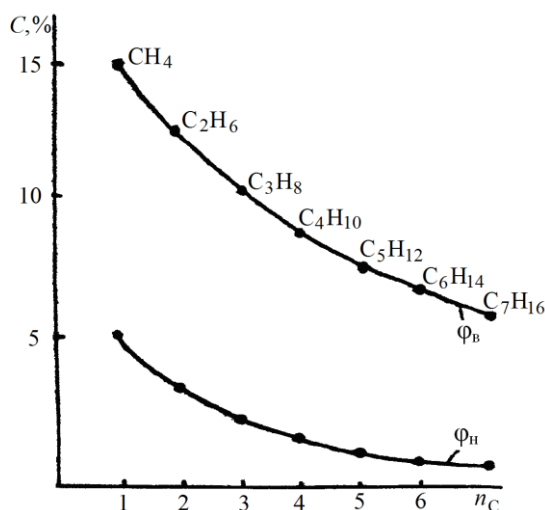


Рис. 7.8. Изменение КПР в гомологическом ряду метана

С появлением в молекуле вещества ненасыщенных связей и увеличением их кратности область воспламенения сильно расширяется. Заметно повышается химическая активность молекул и при появлении в них атомов кислорода. Хотя в этом случае НКПР несколько повышается, но область воспламенения в целом расширяется.

Таблица 7.2

Концентрационные пределы распространения пламени некоторых веществ

Наименование вещества	Структурная формула	φ_H	φ_B
Этан	$CH_3 - CH_3$	3,22	12,45
Этилен	$CH_2 = CH_2$	2,75	28,60
Ацетилен	$CH \equiv CH$	2,5	80,00
Пропан	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	2,1	9,60
<i>n</i> -Пропиловый спирт	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$	2,1	13,55
Ацетон	$CH_3 - CO - CH_3$	2,26	13,00
Метилэтиловый эфир	$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$	2,00	10,10
Метилацетат	$CH_3 - O - CO - CH_3$	3,15	15,60

Влияние энергии (температуры) источника зажигания, $KПР = f(E_{\min})$

С увеличением мощности искры область воспламенения заметно расширяется. Вид зависимости $KПР = f(E_{\min})$ можно проиллюстрировать на примере метана (рис. 7.9).

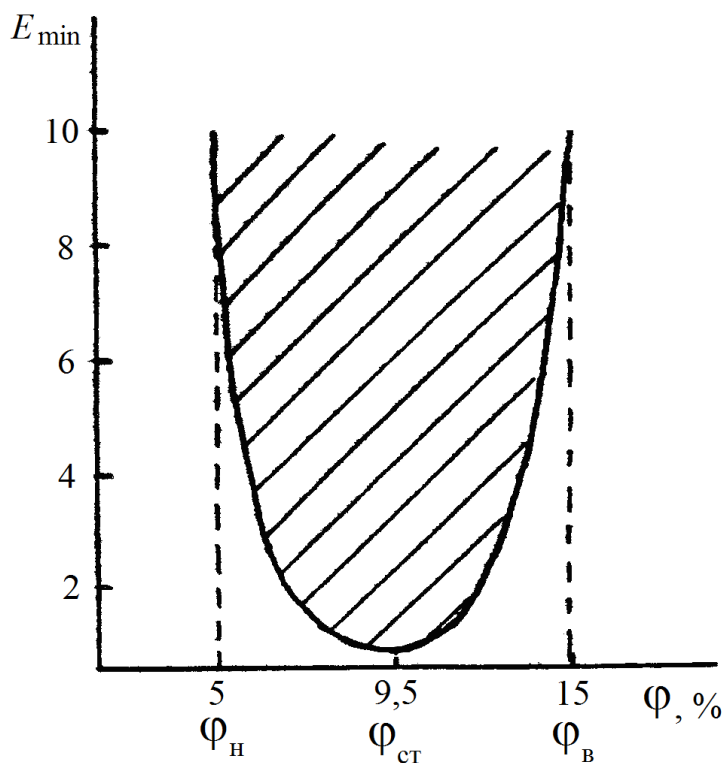


Рис. 7.9. Изменение КПР в зависимости от энергии источника зажигания

Особенностью ее является то, что на пределах распространения пламени энергия зажигания стремится к бесконечности. Это означает, что смесь, в которой концентрация горючего вещества находится вне области воспламенения, нельзя зажечь ни одним из существующих источников зажигания.

Влияние исходной температуры и давления горючей смеси, $KПР = f(T_0)$ и $KПР = f(P_0)$

При увеличении начальной температуры горючей смеси область воспламенения расширяется в основном за счет увеличения ВКПР. Например, зависимость для метана выглядит следующим образом (рис. 7.10). При давлениях выше атмосферного НКПР практически не меняется. Изменение ВКПР зависит от вида горючего. Так, у водорода он оста-

ется постоянным вплоть до $127 \cdot 10^5$ Па (127 атм), а у метана возрастает в три с лишним раза. При разрежении область воспламенения сужается и при определенном давлении (для каждого горючего своем) сливается. При еще более низких давлениях смесь становится негорючей (рис. 7.11).

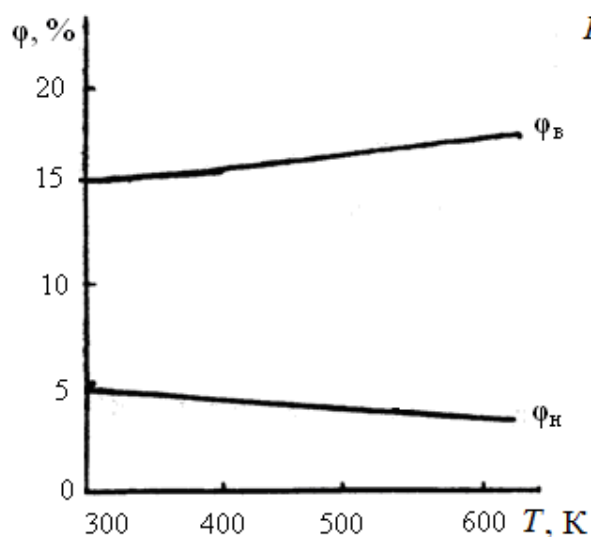


Рис. 7.10. Зависимость КПП метановоздушной смеси от начальной температуры

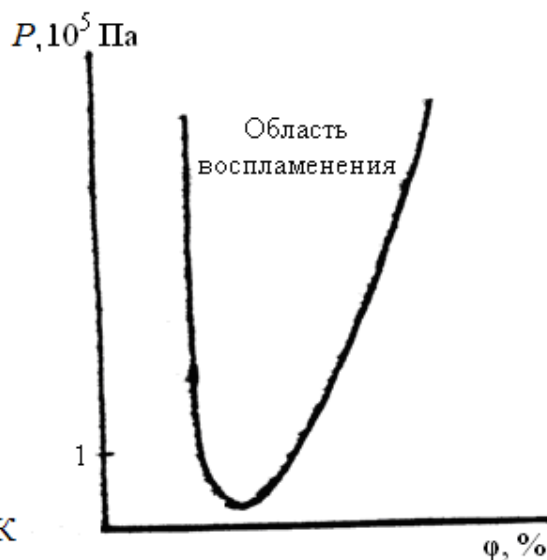


Рис. 7.11. Влияние давления на область воспламенения метана

Влияние флегматизаторов и ингибиторов, $KPP = f(\varphi_{\phi}, \varphi_{н})$

При введении инертных газов в газопаровоздушную смесь область воспламенения сужается, причем в основном за счет уменьшения ВКПП. Нижний предел возрастает незначительно. Графически зависимость $KPP = f(\varphi_{\phi})$ имеет вид треугольника и часто носит название «полуострова флегматизации». На рис. 7.12 показан «полуостров флегматизации» метана различными газами. Точка Ф, находящаяся на мысе «полуострова», в которой КПП сливаются, называется минимальной флегматизирующей концентрацией. Это важнейшая характеристика инертных (нейтральных) газов, применяемых для предотвращения и тушения пожаров.

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора — это наименьшая концентрация флегматизатора, добавляемая в смесь горючего с окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя.

Применяется при расчетах взрывоопасных составов газо-, паро- и пылевоздушных смесей в технологических и других процессах.

Флегматизирующая способность зависит от теплофизических свойств флегматизатора: теплоемкости, теплопроводности.

Ингибиторы горения, например хладоны, по своей огнетушащей способности в десятки раз превосходят инертные газы. «Полуостров флегматизации» у хладонов почти незаметен на графике, поскольку их минимальная флегматизирующая концентрация не превышает 2,5 % об.

КПР пламени для реальных горючих веществ определяется экспериментально по ГОСТ 12.1.044. Там же приведены инженерные методы расчета КПР в воздухе.

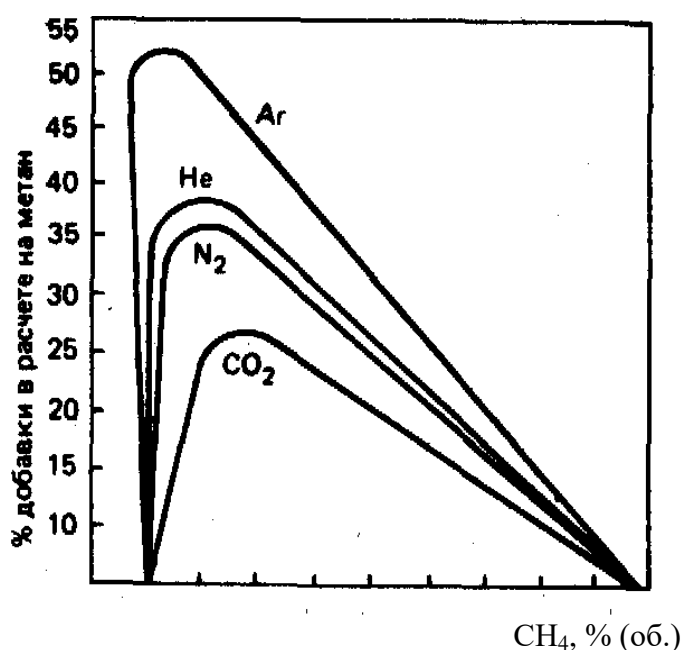


Рис. 7.12. Смещение концентрационных пределов метановоздушной смеси при введении различных инертных присадок

Все рассмотренные закономерности относились для процессов горения газо- и паровоздушных смесей при постоянном давлении. На практике часто встречаются случаи горения в замкнутых объемах, т.е. при $V = \text{const}$. К ним можно отнести горение в трубопроводах, технологических аппаратах и т.д. В этом случае говорят о взрывном горении, или просто о взрыве. Это связано с тем, что при взрывном горении в замкнутом объеме развиваются высокие давления. Стенки аппаратуры на них не рассчитаны, не выдерживают и разрушаются с образованием осколков, разлетающихся на большие расстояния. В связи с этим мак-

Максимальное давление взрыва и скорость нарастания давления являются очень важными показателями пожаровзрывоопасности горючих систем.

Максимальное давление взрыва P_{\max} – это наибольшее избыточное давление, возникающее при дефлаграционном сгорании газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде при начальном давлении смеси 101,3 кПа.

Скорость нарастания давления при взрыве – это производная давления взрыва по времени на восходящем участке зависимости давления взрыва газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде от времени.

Максимальное давление и скорость нарастания давления при взрыве применяются при инженерных расчетах технологических аппаратов и трубопроводов на прочность, при расчетах предохранительных устройств, при разработке других мероприятий по пожаровзрывобезопасности по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010.

Максимальное давление и скорость его нарастания при взрыве определяются экспериментально по ГОСТ 12.1.044.

В ряде случаев величину максимального давления взрыва можно оценить расчетным путем, с которым вы познакомитесь на практическом занятии.

В стехиометрических смесях газов и паров с воздухом максимальное давление взрыва не превышает, как правило, 1 МПа, а в смесях с кислородом – 2 МПа. Метод расчета скорости нарастания давления приведен в ГОСТ 12.1.044.

7.5. Ударные волны и детонация в газах

Дефлаграционное пламя распространяется с небольшой скоростью, порядка нескольких метров или десятков метров в секунду. Передача теплоты в этом случае осуществляется послойно по механизму теплопроводности. Опасность дефлаграционного горения, помимо упомянутого выше, заключается еще и в том, что при определенных условиях дефлаграция может перейти в детонацию.

Детонация – это режим горения, при котором фронт пламени распространяется за счет самовоспламенения горючей смеси во фронте бегущей впереди ударной волны.

Как возникает ударная волна? Представим себе трубу с поршнем (рис. 7.13).

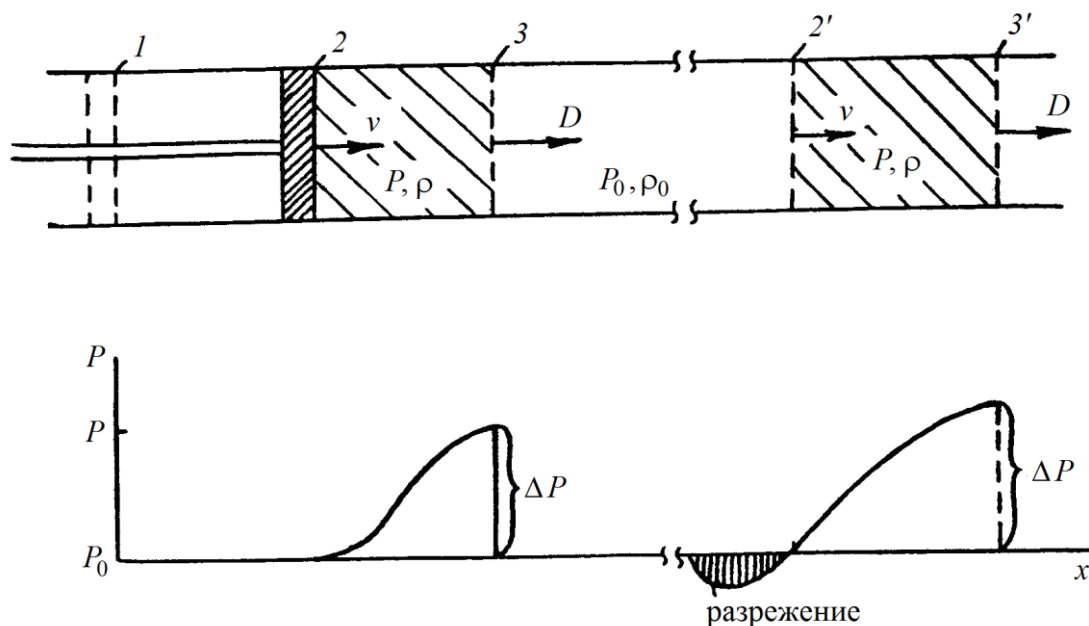


Рис. 7.13. Схема образования ударной волны и распределения давления при детонации

В трубе под давлением P_0 находится инертный газ плотностью ρ_0 . Если очень быстро, например ударом молота, сдвинуть поршень из положения 1 в положение 2 со скоростью v_0 , то при этом газ сожмется, но не весь, а только небольшой, прилегающий к поршню слой.

Давление и плотность в этой сжатой части газа, назовем ее волной сжатия, повысятся до значений P и ρ . Волна сжатия представляет собой как бы газовую пробку. И если поршень остановить в положении 2, то пробка будет продолжать двигаться по трубе со скоростью v . Передняя ее граница, ее фронт, будет перемещаться со скоростью D .

Если изобразить изменение давления в трубе в результате произведенных действий с поршнем, то получится следующая картина: при достаточно высокой скорости поршня v давление в волне сжатия будет возрастать и достигнет во фронте своего максимального значения, т.е. здесь возникнет резкий скачок давления с амплитудой ΔP . Поскольку волна сжатия действует как поршень, она увлекает за собой газ, смещая его вперед, поэтому за ней следом образуется зона разрежения.

Теория показывает, что такой скачок давления возникает в волне сжатия при скорости ее $D > a$ – скорости звука в рассматриваемой газовой среде.

Благодаря скачку давления волна сжатия очень опасна для человека и материальных объектов. При встрече с препятствием она действует наподобие всепокрушающего молота, отчего и получила название –

ударная волна. При отражении ударной волны от препятствий под действием сил инерции происходит как бы дополнительное досжатие газа на поверхности преграды, вследствие чего давление в отраженной волне еще более возрастает. Например, для двухатомных газов давление в отраженной волне в 8 раз выше, чем в породившей ее падающей. Поэтому падающая ударная волна с амплитудой всего $\Delta P = 35$ кПа (0,35 атм) разрушает здания, с амплитудой $\Delta P = 50$ кПа (0,5 атм) убивает человека, всего лишь нескольких килопаскаль – выбивает стекла в окнах.

Если поменять инертный газ в трубе на однородную горючую смесь, то при сжатии под воздействием волны сжатия смесь будет разогреваться (в некоторых случаях даже выше температуры самовоспламенения) и воспламеняться. И здесь возникает очень интересное явление. Ударная волна в инертном газе постепенно затухает, а в горючем – нет. Это происходит потому, что при горении смеси в ударной волне продукты горения, расширяясь, действуют как своего рода поршень, последовательно сжимая слои свежей горючей смеси, вызывая их зажигание. Тем самым продукты горения передают импульс давления все дальше и дальше по горючей смеси, поддерживая и распространяя ударную волну, а вместе с ней и фронт пламени. Такой режим горения называется **детонационным**.

Отсюда совершенно очевидно, что скорость распространения пламени при детонации целиком и полностью будет определяться скоростью распространения ударной волны:

$$D = v_{\text{пг}} + a_{\text{пг}}, \text{ м/с}, \quad (7.19)$$

где $v_{\text{пг}}$ – скорость продуктов горения, м/с; $a_{\text{пг}}$ – скорость звука в продуктах горения, м/с.

Скорость детонации в реальных горючих газовых системах может превышать 1 км/с. Опыт показывает, что для водорода, например, $D = 2820$ м/с.

Огромный профессиональный интерес для пожарных специалистов представляет явление самопроизвольного возникновения детонационного режима горения. Оно становится возможным при скорости распространения пламени около 500 м/с и довольно часто наблюдается при горении однородных паро- и газоздушных смесей в трубопроводах, различных узких местах между оборудованием, в кабельных тоннелях, емкостях и т.п. В этих местах нормальный, дефлаграционный режим горения может перейти в детонационный со всеми последствиями.

Переход дефлаграции в детонацию обусловлен расширением при сгорании, турбулизацией горючей смеси. Турбулизация, например,

в трубе приводит к возникновению сильно вытянутого «конуса» пламени, который быстро размывается. Раскаленные продукты горения хаотически перемешиваются со свежей смесью, возникает вибрация газа с появлением и отражением звуковых волн. Перед фронтом пламени появляется давление сжатия, которое при достижении определенного критического значения воспламеняет свежую смесь и скачком порождает детонационную волну. Экспериментально установлено, что для гладкой трубы преддетонационное расстояние составляет примерно 10–12 калибров, или, другими словами, 10–12 ее внутренних диаметров.

Преддетонационное расстояние резко сокращается при наличии на пути пламени различного рода турбулизаторов. В трубопроводах это могут быть продукты коррозии, диафрагмы, задвижки, вентили и т.п., в узких местах – трубопроводы и запорно-регулирующая арматура, конструкции этажерок, лестницы, трапы и др.

Как и дефлаграция, детонация газовых систем возможна только в определенной области концентраций горючего и окислителя, причем всегда в области воспламенения. В табл. 7.3 приведены КПР пламени при дефлаграционном и детонационном режимах горения для некоторых горючих систем.

Таблица 7.3

КПР при дефлаграции и детонации

Горючая смесь	КПР, % об.	
	дефлаграция	детонация
$H_2 + \text{воздух}$	4,0–75	15,0–63,5
$CH_4 + \text{воздух}$	2,7–35	5,5–11,5
$C_2H_6 + \text{воздух}$	2,5–80	4,2–50,0
$C_3H_8 + O_2$	2,3–55	3,2–37,0
$C_4H_{10} + O_2$	1,8–49	2,9–31,3
$(C_2H_5)_2O + O_2$	2,0–82	2,7–40,0

Как видно из таблицы, круг горючих веществ, способных образовывать детонирующие смеси, достаточно широк, причем способность их к детонации повышается в смесях с кислородом. Хотя концентрационные пределы детонации несколько уже дефлаграционных, однако нужно всегда иметь в виду, что опасность детонации от этого не снижается и последствия ее всегда катастрофичны.

7.6. Диффузионное горение газов

В реальных условиях диффузионное горение встречается в тех случаях, когда газ или пары воспламеняются сразу же после начала их аварийного истечения. Типичными и довольно распространенными примерами являются диффузионное горение газа при разрушении магистральных трубопроводов, на аварийной фонтанирующей морской или сухопутной скважине газового или газоконденсатного месторождения, на газоперерабатывающих заводах и т.д.

Рассмотрим особенности такого горения. Предположим, что горит скважина природного газа, основным компонентом которого является метан. Горение диффузионное, в ламинарном режиме, КПР метана 5–15 % об. Изобразим схему пламени и построим графическую зависимость изменения концентрации горючего от оси фонтана и скорости реакции горения (рис. 7.14).

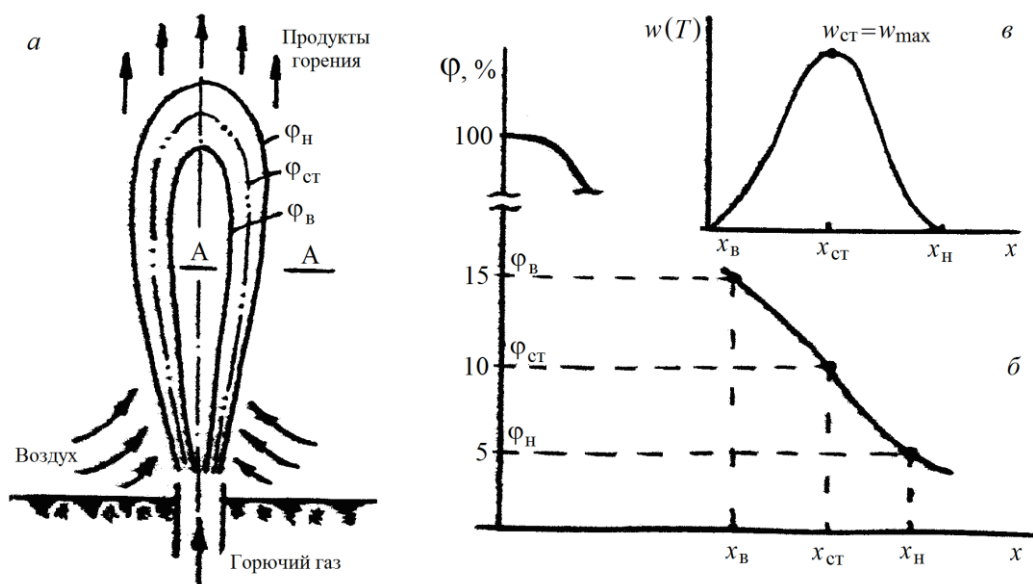


Рис. 7.14. Схема диффузионного ламинарного пламени газового фонтана (а), изменение концентрации горючего (б) и скорости реакции горения (в) во фронте пламени

Концентрация газа снижается от 100 % на оси струи через $\varphi_{\text{в}}$ до $\varphi_{\text{н}}$ на ее периферии. Горение происходит только в интервале концентраций от $\varphi_{\text{в}}$ до $\varphi_{\text{н}}$, т.е. в пределах области его воспламенения. Скорость реакции горения $w(T)$ будет равна нулю на КПР и максимальной при $\varphi_{\text{стех}}$.

Таким образом, расстояние между x_H и x_B определяет толщину фронта диффузионного пламени

$$\delta_{фп} = x_H - x_B. \quad (7.20)$$

Для диффузионных пламен, в отличие от кинетических, $\delta_{фп} = 0,1-10$ мм. Скорость реакции диффузионного горения определяется скоростью диффузии кислорода и по своей величине примерно в $5 \cdot 10^4$ раз меньше скорости кинетического горения. Примерно во столько же раз ниже и теплонапряженность, т.е. скорость выделения теплоты диффузионным факелом.

На реальных пожарах ламинарный режим горения практически не встречается. Газ, как в пласте газового месторождения, так и в транспортных трубопроводах и в технологических установках, находится под давлением. Поэтому расходы газа при аварийном истечении будут очень большими – до $100 \text{ м}^3/\text{с}$ на пожарах фонтанирующих газовых скважин (до 10 млн $\text{м}^3/\text{сутки}$). Естественно, что в этих условиях режимы истечения, а значит и режимы горения будут турбулентными.

Для расчета сил и средств на тушение горящих газовых факелов необходимо знать расход газа. Исходные данные для его расчета практически всегда отсутствуют, поскольку неизвестно или давление газа в технологическом оборудовании, или в пласте месторождения. Поэтому на практике пользуются экспериментально установленной зависимостью высоты пламени факела от расхода газа (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Зависимость высоты пламени от расхода газа газового фонтана при различных режимах горения

Режим горения	Расход газа, $\text{м}^3/\text{с}$	Высота пламени, м
Турбулентный	5	16
	10	22
	20	28
	30	35
Ламинарный	$18 \cdot 10^{-6}$	$25 \cdot 10^{-2}$

Тема 8

ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

В огромных количествах горючие жидкости добываются, транспортируются, хранятся, перерабатываются и используются в народном хозяйстве страны. Основным их источником являются нефть и газовый конденсат, объем добычи которых сейчас у нас в стране составляет более 300 млн т. Такое количество нефти и конденсата транспортируется, хранится, перерабатывается и потребляется во многих отраслях народного хозяйства – в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической промышленности и других, на всех видах транспорта и в быту.

Жидкости обладают большой пожарной опасностью. Для эффективной защиты их от пожаров требуются глубокие знания закономерностей возникновения и развития процессов горения.

Характерной особенностью практически всех горючих жидкостей является способность их к испарению при любых условиях. Над поверхностью горючих жидкостей всегда находятся их пары, которые, смешиваясь с воздухом, могут образовать взрывоопасные смеси. Такое состояние жидкостей приводит к тому, что пожарная их опасность представляет опасность двоякого рода: в одном случае происходит только вспышка паров, а в другом – вспышка паров и возникновение устойчивого горения самой жидкости.

8.1. Условия возникновения горения жидкостей

Реакция горения жидкости начинается и протекает сложнее, чем у газов. Представим себе, что жидкость налита в открытый сосуд (рис. 8.1). Жидкости непрерывно испаряются даже при низких температурах. Поэтому над зеркалом поверхности жидкости всегда присутствует парообразная смесь с воздухом за счет того, что часть молекул на поверхности, которые имеют большую кинетическую энергию, покидают жидкость и смешиваются с воздухом. При этом поверхность жидкости охлаждается. За счет теплового движения молекулы постепенно распространяются за пределы открытого сосуда. Плотность пара жидкостей по воздуху больше единицы, т.е. пар тяжелее воздуха. Он оседает вниз, скапливаясь на поверхности земли, пола и т.п. В результате длительного испарения могут образовываться взрывоопасные паровоздушные облака очень большой протяженности – до нескольких десятков и даже сотен метров.

Пар представляет собой газ, поэтому его пожарная опасность характеризуется всеми показателями пожарной опасности газов.

Иначе ведут себя жидкости в закрытом сосуде (рис. 8.2). В этом случае пары уже не могут рассеиваться в окружающую среду. По мере испарения концентрация пара в свободном пространстве сосуда повышается и в итоге достигает состояния насыщения. Устанавливается динамическое равновесие, при котором количество испаряющихся молекул равно количеству конденсирующихся обратно в жидкость. Такой пар называют насыщенным, а его парциальное давление – давлением насыщенного пара (обозначается $P_{\text{нас}}$). Зная давление насыщенного пара, можно рассчитать его концентрацию в паровоздушной смеси и установить пожарную опасность смеси насыщенного пара с воздухом.

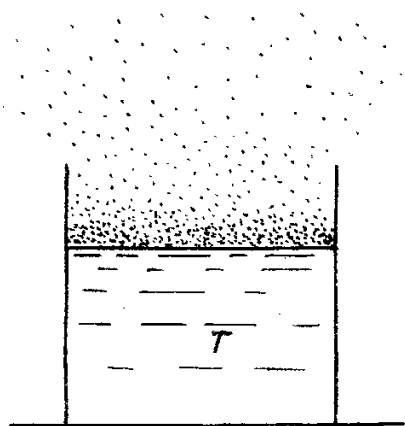


Рис. 8.1. Схема испарения жидкости из открытого сосуда

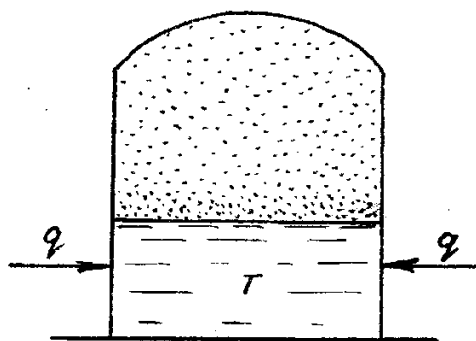


Рис. 8.2. Схема парообразования в закрытом сосуде

Давление насыщенного пара горючих жидкостей часто используется в пожарно-технических расчетах.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

в дифференциальной форме:

$$d \ln P / dT = Q_{\text{исп}} / (RT^2), \quad (8.1)$$

или в интегральной форме:

$$P_{\text{нас}} = P_0 \exp(-Q_{\text{исп}} / (RT_0)), \quad (8.2)$$

где $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара; $Q_{\text{исп}}$ – мольная теплота испарения жидкости.

Помимо уравнения Клапейрона – Клаузиуса, давление насыщенных паров может быть рассчитано по эмпирическому уравнению Антуана $\delta_{\text{фп}} = x_{\text{н}} - x_{\text{в}}$

$$\lg P = A - B/(t + C), \quad (8.3)$$

где A, B, C – константы, определяемые эмпирически.

Их можно также рассчитать по уравнениям, приведенным в монографии В.Т. Монахова «Методы исследования пожарной опасности веществ».

Выражения (8.2) и (8.3) показывают, что парциальное давление насыщенного пара пропорционально температуре жидкости. Графически эта зависимость в общем виде имеет вид, представленный на рис. 8.3 (здесь численные значения $P_{\text{нас}}$ пересчитаны на концентрацию пара). На приведенном графике видно, что НКПР и ВКПР пара достигаются при значениях температур $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{в}}$. Эти температуры называются температурными пределами распространения пламени жидкости, обозначаются ТПР.

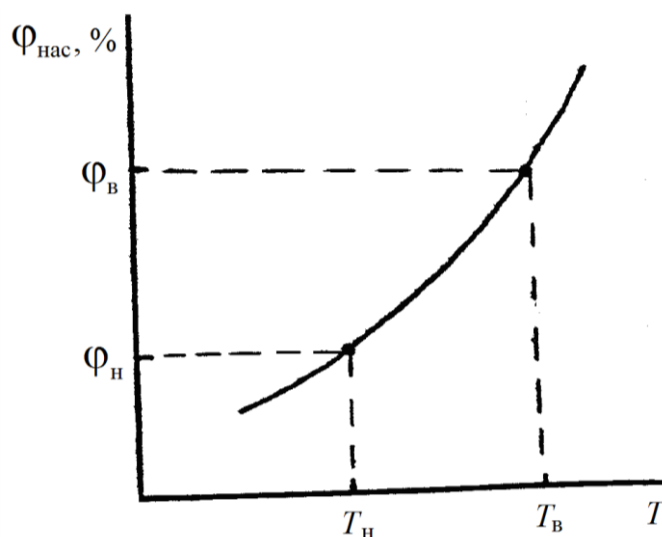


Рис. 8.3. Зависимость концентрации паров от температуры жидкости

Нижним (НТПР) или верхним (ВТПР) температурным пределом распространения пламени называется температура жидкости, при которой концентрация паров над ее поверхностью равна соответствующему концентрационному пределу.

Температурные пределы $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{в}}$ связаны с КПР пламени зависимостью

$$t_{\text{пр}} = \frac{B}{A - \lg(0,01\varphi_{\text{пр}}P_0)} - C_a, \quad (8.4)$$

где $\varphi_{\text{пр}}$ – нижний или верхний КПП, %; P_0 – атмосферное давление, кПа; A , B , C_a – константы уравнения Антуана для давления насыщенных паров.

Зная давление насыщенного пара жидкости, можно рассчитать и скорость ее испарения:

$$w = 10^{-5} \cdot \eta \cdot \sqrt{M} \cdot p_{\text{нас}}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (8.5)$$

где η – коэффициент, учитывающий влияние температуры жидкости и скорости воздушного потока над ее поверхностью; M – молярная масса вещества; $p_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара, кПа.

Таким образом, при нагревании жидкости можно подобрать такую температуру, при которой над ее поверхностью концентрация паров станет равной НКПП, т.е. паровоздушная смесь становится способной к воспламенению от постороннего источника зажигания. Эксперименты показывают, что при этой температуре сгорают только пары, а жидкость не загорается. Поэтому ее называют **температурой вспышки**.

Температура вспышки – это наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает.

При дальнейшем нагревании жидкости можно достичь такой температуры, при которой скорость испарения будет уже достаточной для возникновения самоподдерживающегося процесса горения жидкости после удаления источника зажигания. Такая температура называется температурой воспламенения.

Температура воспламенения – это наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие газы и пары с такой скоростью, что при воздействии источника зажигания наблюдается воспламенение жидкости.

Температура воспламенения обычно на 1–30 °С выше температуры вспышки.

Температура вспышки является важнейшим показателем пожарной опасности жидкостей; применяется при классификации жидкостей по степени пожарной опасности, при категорировании помещений и зданий по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности, а также при определении классов взрывоопасных и пожароопасных зон.

Жидкости с температурой вспышки до $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ относятся к **легковоспламеняющимся (ЛВЖ)**, а выше $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ – к **горючим (ГЖ)**.

Температурные пределы распространения пламени применяются при расчете пожаровзрывобезопасных температурных режимов работы технологического оборудования, при оценке аварийных ситуаций, связанных с разливом жидкостей, и для расчетов КПР пламени.

8.2. Механизм теплового распространения горения

Рассмотрим тепловые процессы, которые имеют место при горении жидкостей. На рис. 8.4 изображен резервуар с горящей жидкостью.

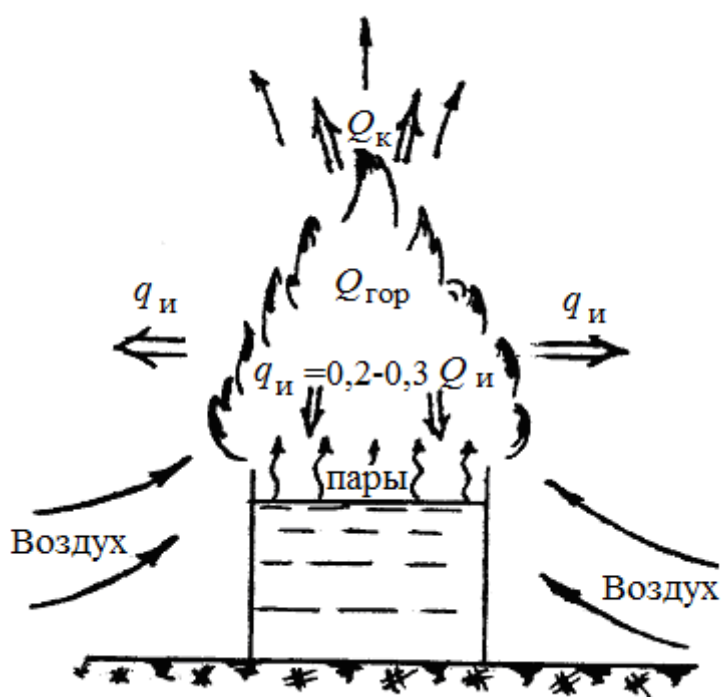


Рис. 8.4. Схема процессов теплообмена при горении жидкостей

Над жидкостью имеется зона паров. Последние на периферии зоны смешиваются с воздухом и сгорают, образуя пламя. Для того чтобы пламя не гасло, в него должны непрерывно поступать пары и воздух. Процесс парообразования возможен только при постоянном подогреве поверхности жидкости. Источником теплоты в данном случае является лишь теплота излучения пламени, т.к. продукты горения (конвективный тепловой поток) оттесняются парами от поверхности жидкости. Теплоту излучения можно рассчитать по закону Стефана – Больцмана:

$$Q_{\text{изл}} = \varepsilon \cdot \delta (T_{\text{гор}}^4 - T_{\text{ж}}^4), \quad (8.6)$$

где ε – степень черноты пламени ($\varepsilon = 0,75-1,0$); δ – постоянная Стефана – Больцмана ($5,7 \cdot 10^{11}$ кДж/(м²·с·К)); $T_{\text{гор}}$ и $T_{\text{ж}}$ – соответственно температура пламени и жидкости, К.

На поверхность жидкости падает только часть теплоты излучения $q_{\text{ж}} = (0,2 - 0,3) Q_{\text{изл}}$.

Эта теплота расходуется на нагрев жидкости $q_{\text{нагр}}$ и на ее испарение $q_{\text{исп}}$. В целом тепловой баланс этого процесса будет иметь следующий вид:

$$q_{\text{ж}} = q_{\text{нагр}} + q_{\text{исп}} = \rho \cdot v_{\text{нагр}} \cdot c_p \cdot (T_n - T_0) + \rho \cdot U_{\text{л}} \cdot q_{\text{исп}}, \quad (8.7)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³; $v_{\text{нагр}}$ – скорость прогрева жидкости в глубину, м/с; c_p – теплоемкость жидкости, кДж/кг·К; T_n и T_0 – соответственно температура поверхности и начальная температура жидкости, К; $U_{\text{л}}$ – линейная скорость выгорания жидкости, м/с; $q_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения, кДж/кг.

В установившемся стационарном режиме наблюдается равновесие между количеством поступающего в зону горения и сгорающего там вещества. Именно это обстоятельство определяет постоянство скорости нагревания и скорости выгорания жидкости при стационарном режиме горения.

Скорость выгорания – это количество жидкости, выгорающей с единицы площади ее поверхности в единицу времени.

Горение жидкости – процесс не только самоподдерживающийся, но и самораспространяющийся. Стоит только на каком-нибудь участке поверхности жидкости появиться пламени, теплота излучения будет подогревать прилегающие к пламени участки с образованием горючей смеси, пламя распространится туда, затем дальше, дальше и так до самого края зеркала жидкости.

Таким образом, распространение пламени по поверхности жидкости имеет тепловую природу. Скорость распространения пламени зависит от скорости испарения жидкости, которая, в свою очередь, определяется теплотой излучения факела пламени, температурой жидкости и давлением ее насыщенных паров.

8.3. Основные характеристики горения жидкости

Для пожарных специалистов первостепенное значение имеют количественные данные о геометрических размерах и тепловых параметрах горящих жидкостей. В настоящее время нет теории, которая могла бы описать и позволила бы количественно прогнозировать все парамет-

ры горения жидкостей. Это очень большая проблема, над решением которой уже длительное время работают наши и зарубежные ученые. Идет интенсивное накопление экспериментальных данных по изучению процессов, протекающих при горении жидкостей. Результаты их обрабатываются пока в виде эмпирических зависимостей.

Геометрические размеры пламени. Линейные размеры пламени, т.е. его длина, ширина и площадь $F_{гор}$, лежат в основе расчетов сил и средств, необходимых для тушения горящих жидкостей.

Горизонтальные размеры пламени определяются формой горизонтального сечения сосуда, в котором находится горящая жидкость. Если жидкость пролита на землю, то форма и площадь поверхности горения будут зависеть от рельефа местности. Все это говорит о том, что величину линейных размеров и площади горения жидкости нужно рассматривать в каждом случае отдельно, применительно к конкретным условиям, в которых хранится жидкость, транспортируется и т.д.

Для определения **площади разлива жидкостей** из емкостей, резервуаров и т.д., в соответствии с НПБ 105–03, можно ориентировочно принять, что 1 л чистой жидкости растекается на площади 1 м² горизонтальной поверхности.

Высота факела $H_{ф}$ пламени горячей жидкости определяет интенсивность излучения пламени в окружающую среду. Ориентировочно ее величину можно оценить по следующей эмпирической зависимости:

$$H_{ф} = 16,4 \cdot \sin \alpha \cdot \sqrt[3]{(u_m d_{ф})^2}, \quad (8.8)$$

где α – угол наклона оси факела к горизонту по действию ветра, град; u_m – массовая скорость выгорания жидкости, кг/м²·с; $d_{ф}$ – характерный горизонтальный размер зеркала горячей жидкости.

Высота факела пламени зависит от многих факторов: линейных размеров зеркала горячей жидкости (для резервуара – это его диаметр), скорости выгорания жидкости, скорости ветра и многих других. Высота факела может достигать 10–15 м. Используется при проектировании для определения противопожарных разрывов, т.е. безопасных расстояний до соседних объектов, а при тушении пожаров – безопасных расстояний до пожарных и пожарной техники.

Помимо массовой, для характеристики процессов горения жидкостей используют также **линейную скорость выгорания $U_{л}$** . Это **высота слоя жидкости, которая выгорает в единицу времени. Размерность – [м/с]**. Массовая и линейная скорости выгорания через плотность жидкости связаны соотношением

$$U_m = U_{л} \cdot \rho, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}, \quad (8.9)$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³.

Распределение температуры в горячей жидкости

Во время горения часть теплоты излучения факела расходуется на нагревание жидкости. Распределение температуры в жидкости зависит от ее физико-химических свойств и условий горения.

При горении однокомпонентной жидкости в стационарном (т.е. установившемся) режиме температура ее поверхности равна температуре кипения.

При горении многокомпонентных смесей вначале выгорают преимущественно легкокипящие компоненты. Поверхностный слой со временем обогащается более тяжелыми компонентами. Температура его для небольших количеств жидкости повышается в соответствии с ее температурной кривой фракционной перегонки. Однако в резервуарах, например, где объем жидкости большой (от нескольких до десятков тысяч кубических метров), уже примерно через 10 мин на поверхности нефтепродуктов устанавливается температура, которая далее очень медленно, малозаметно повышается (рис. 8.5). Распределение температуры по глубине для различных жидкостей имеет разный характер (рис. 8.6).

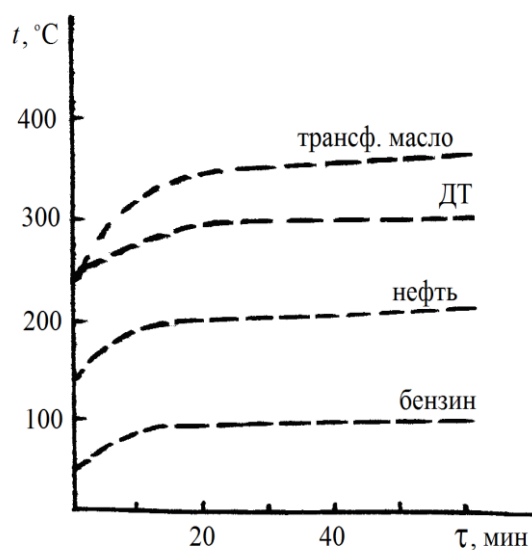


Рис. 8.5. Изменение температуры поверхности жидкости во времени

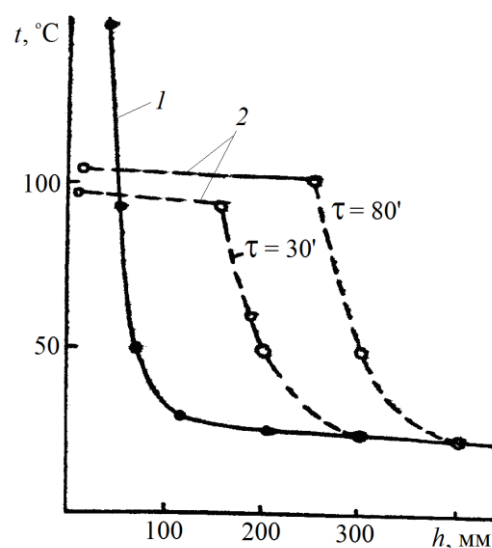


Рис. 8.6. Распределение температуры жидкости по глубине:
1 — керосин; 2 — бензин

Например, в бензине (рис. 8.6) образуется прогретый слой определенной толщины, температура которого приблизительно одинакова во всех его точках. Такой слой называют **гомотермальным**. За его нижней границей температура резко падает. Толщина прогретого слоя растет со

временем. В керосине гомотермальный слой не образуется, и температура плавно снижается по мере удаления от поверхности жидкости.

Значение некоторых рассмотренных параметров можно проиллюстрировать данными табл. 8.1.

Таблица 8.1

Параметры выгорания некоторых горючих жидкостей

Горючие жидкости	Скорость выгорания, см/мин	Скорость нарастания прогретого слоя, см/мин	Температура прогретого слоя, °С
Нефть	0,23	0,5	130–160
Мазут	0,17	0,5	230–300
Керосин	0,40	–	220–240
Дизельное топливо	0,33	–	220–240
Бензины	0,50	1,2	80–100

Чем же обусловлено наличие двух типов распределения температур в горючей жидкости?

Казалось бы, что постепенное снижение температуры – это естественный процесс передачи теплоты молекулярной теплопроводностью. Среди многих гипотез, пытавшихся объяснить аномальное образование гомотермального слоя, наиболее правильной оказалась гипотеза профессоров В.И. Блинова и Г.Н. Худякова. В результате собственных экспериментальных исследований ими было установлено влияние нагревающего эффекта стенки резервуара. Схему образования прогретого слоя можно представить следующим образом (рис. 8.7).

Стенки резервуара и прилегающая к ним жидкость во время горения нагреваются. Если температура стенки выше температуры кипения жидкости, жидкость закипает. Кипение усиливает конвекцию жидкости и, естественно, передачу теплоты в ее глубину. В приповерхностной области жидкости образуется гомотермальный слой. От нижней его границы стенка продолжает прогреваться теплопроводностью вниз, вызывая непрерывный подогрев прилегающих слоев жидкости. Это и вызывает снижение во времени нижней границы гомотермального слоя. При горении обводненных высококипящих жидкостей образованию этого слоя способствует вскипание воды.

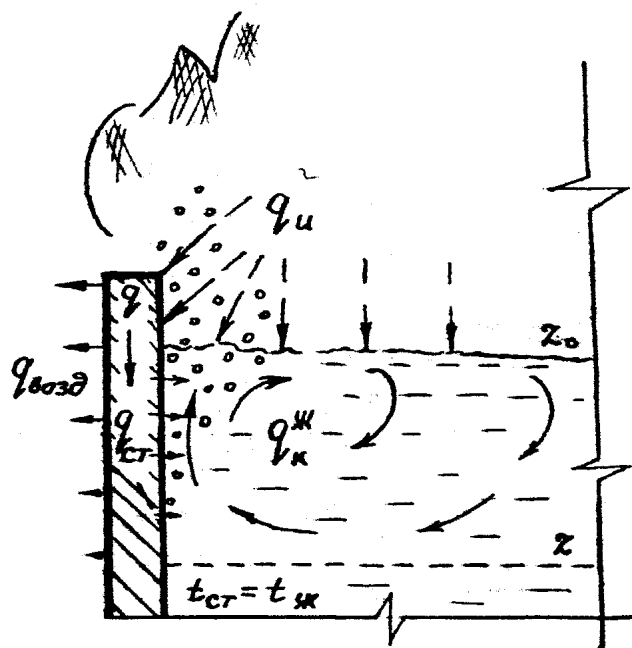


Рис. 8.7. Схема образования прогретого слоя

Вскипание и выбросы

Процессы горения жидкости могут сопровождаться очень опасными явлениями – вскипанием и выбросом (рис. 8.8).

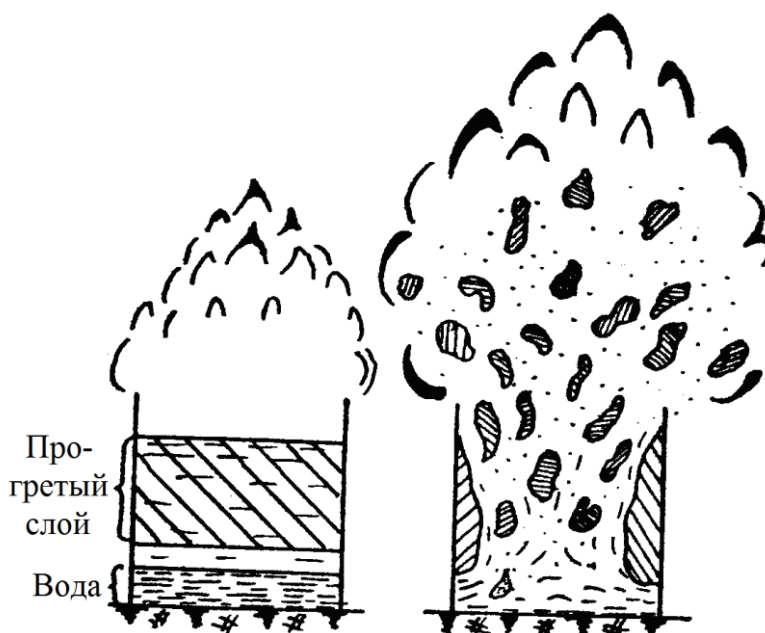


Рис. 8.8. Схема выброса горячей нефти

Выброс и вскипание жидкостей обусловлены наличием в них эмульгированной воды. Кроме того, в резервуарах в процессе эксплуатации внизу накапливается так называемая подтоварная вода.

Если в жидкости достаточно высокое количество эмульгированной воды, то ее быстрое вскипание приводит к увеличению объема горячей жидкости и переполнению резервуара. Избыток горячей жидкости переливается через его край, растекаясь по всей прилегающей площади.

Если эмульгированной воды мало или она отсутствует, то в этом случае через определенное время прогретый слой достигает подстилающего слоя воды, которая начинает нагреваться. При отсутствии в воде центров парообразования она может даже перегреться. С появлением центров происходит мгновенное вскипание воды с образованием на дне резервуара большого количества пара, который выбрасывает горящую жидкость.

Температура в гомотермальном слое, например нефти и мазута, выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температуры кипения воды (см. табл. 8.1). При их горении в резервуарах происходят и вскипание, и выбросы.

В отличие от нефти и мазута вскипание и выбросы керосина, дизельного топлива и бензина при горении маловероятны. Это связано с тем, что керосин и дизельное топливо прогреваются медленно и не образуют гомотермального слоя, а температура кипения бензина ниже температуры кипения воды.

Вскипанию и выбросу обычно предшествуют вибрация, шумы и возрастание размеров факела. Выбросы могут в отдельных случаях достигать высоты 80 м. Выброшенная горящая жидкость может накрыть очень большую площадь вблизи очага горения вместе с находящимися на ней сооружениями, техникой и людьми. Вскипание на пожарах наблюдается чаще выбросов.

Тема 9

ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Процесс горения твердых веществ, как и жидкостей, протекает в две стадии: образование горючих газов и паров в результате термического разложения вещества под действием излучения пламени и горение продуктов разложения над поверхностью твердого вещества.

Стадия термического разложения имеет свои существенные особенности. Именно она определяет условия, режимы и последствия стадии непосредственного горения, в том числе взрыва или явления «общей вспышки» в помещениях, отравление потерпевших и пожарных токсичными продуктами горения и т.д. Поэтому необходимо рассмотреть их отдельно.

9.1. Химические основы процессов термического разложения твердых веществ и материалов

В повседневной жизни нас окружает большое многообразие твердых горючих веществ и материалов. Поэтому основные особенности термической деструкции здесь рассматриваются на примере наиболее широко распространенных представителей высокомолекулярных соединений – древесины, твердых горючих ископаемых, хлопка, шерсти, а также представителей синтетических высокомолекулярных веществ – некоторых полимеров и волокон.

Рассмотрим вначале поведение при нагревании, например, древесины и бурого угля. При медленном нагревании до 1000 °С масса их начнет уменьшаться. Значит, с веществом начинают происходить какие-то превращения, и часть его улетучивается. График зависимости выхода летучих продуктов от температуры приведен на рис. 9.1.

Оказывается, древесина (кривая 1) начинает выделять летучие продукты уже при 120 °С. У бурого угля (кривая 2) процесс начинается при 200 °С. Максимальный выход летучих продуктов у древесины наблюдается в интервале 220–400 °С, а у бурого угля – в интервале 300–500 °С. Причем у древесины количество летучих больше, чем у бурого угля.

Древесина и уголь – пространственно сшитые природные полимеры. При их нагревании наблюдается явление выделения летучих продуктов, сущностью которого является разрыв химических связей под действием теплоты, сообщаемой извне.

Термодинамические расчеты и эксперименты показали, что прочность химических связей в веществе определяется их химической при-

родой: алифатические, олефиновые, ароматические и т.д. Количественной мерой прочности любой химической связи является ее энергия.

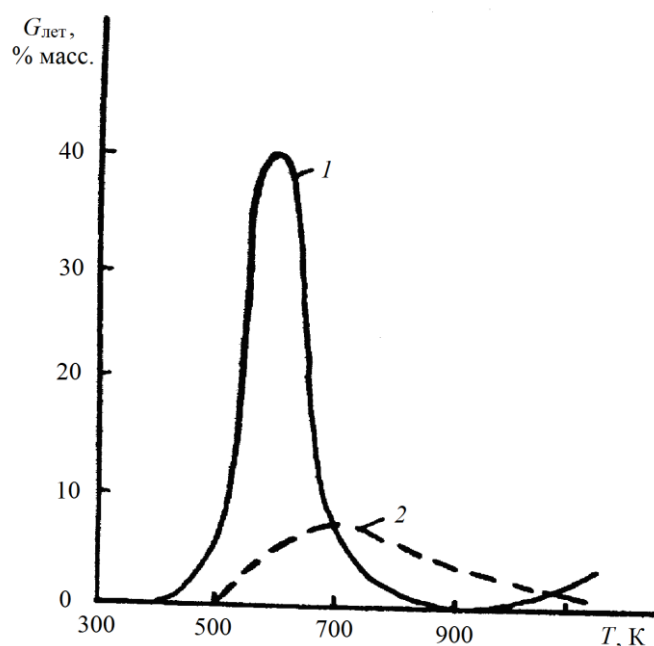


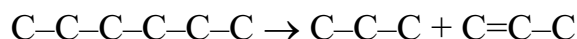
Рис. 9.1. Выход летучих продуктов (масс. %) термического разложения древесины 1 и бурого угля 2

По существу, это количество энергии, которую нужно затратить для разрыва связи. Обозначение – $E_{св}$; размерность – [кДж/моль]. В табл. 9.1 приведена энергия основных типов химических связей.

Приведенные в этой таблице данные показывают, что самые слабые, нестойкие-простые углерод-углеродные связи и связи между углеродом и гетероатомами O, H, S ($E_{св} < 400$ кДж/моль). Самые прочные связи – ненасыщенные углерод-углеродные: двойные и тройные в алкенах и алкинах, а также в аренах ($E_{св} < 400$ кДж/моль). Трудно отщепляется также водород от углерода.

Эти данные, а также термодинамические расчеты для температур нагревания до 500–600 °С (полукоксование) позволили выявить ряд очень важных закономерностей термической деструкции органических веществ:

1. Алкановые (насыщенные) углеродные цепи расщепляются на меньшие по молекулярной массе алканы и алкены. Разрывается преимущественно C–C – связь в середине цепи:



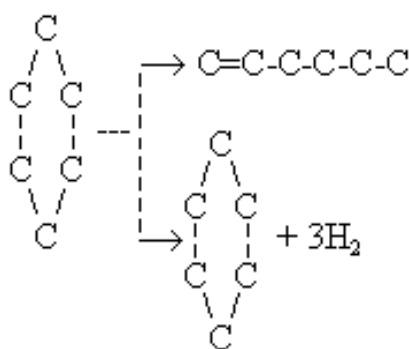
2. Алкены более стабильны при нагревании, чем алканы, в летучих продуктах термического разложения их всегда больше.

Таблица 9.1

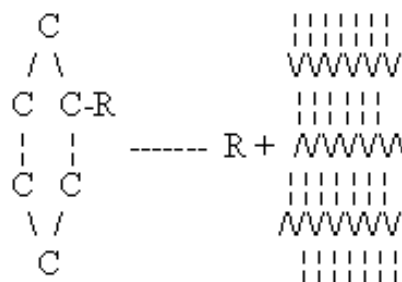
Энергия разрыва химических связей органических веществ

Связь	Соединения	Энергия разрыва $E_{св}$,	
		кДж/моль	ккал/моль
C – C	Алканы	330	79,30
C – C	Алкены	590	140,50
C – C	Алкины	820	196,70
$C_{ар} - C_{алк}$	Алкиларены	300	70,70
C – C	Арены	610	145,80
C – H	Алканы	410	98,70
$C_{ар} - H$	Арены	430	103,70
C – H	Алкены	320	77,00
O – O	Пероксиды	140	33,00
C – COOH	Кислоты	230	55,00
C – O	Эфиры	310	75,00
C – OH	Спирты	380	90,00
C – S	Сульфиды	230	55,00
C – N	Амины алифатические	290	70,00
Ar – H	Амины ароматические	360	85,00

3. Циклоалкановые структуры разлагаются двояко: с разрывом кольца и образованием алкенов или же дегидрированием кольца, т.е. отщеплением водорода и образованием аренов:



4. Ареновые структуры отщепляют свои боковые цепи, а сами конденсируются в многокольчатые структуры с образованием твердых веществ с графитированной углеродной решеткой:



Механизм химических реакций термической деструкции твердых органических веществ многостадийный, очень сложный и детально не изучен, поэтому скорость термического разложения твердых веществ точно определена быть не может. На практике скорость разложения приходится определять экспериментальными методами. Среди них наиболее эффективным и экспрессным является **термогравиметрический метод анализа**; проводится на специальном приборе, называемом «дериватограф». Прибор на одной небольшой навеске вещества одновременно регистрирует (рис. 9.2) изменение температуры образца (T) и нескольких параметров как функцию температуры нагрева: потерю массы (TG), скорость потери массы (DTG) и тепловые эффекты протекающих процессов и реакций (DTA). Образец вещества нагревается с постоянной скоростью, которую можно варьировать в пределах от нескольких до десятков градусов в минуту. Анализ можно проводить в инертной среде азота, аргона, гелия, а также в присутствии воздуха или чистого кислорода в режиме окисления или горения.

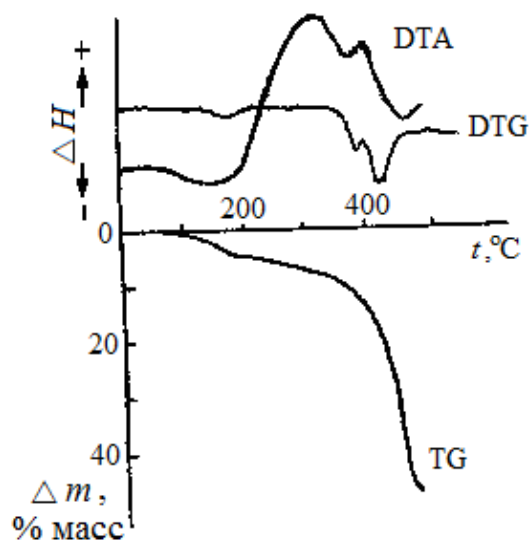


Рис. 9.2. Дериватограмма керогена сланца

Процессы термической деструкции многих органических веществ начинаются при низкой температуре. Это можно проиллюстрировать

данными по температуре начала разложения древесины, торфа и ископаемых углей (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Температура начала разложения некоторых ТГМ

Горючее вещество	Температура начала разложения, °С
Древесина	120–150
Торф	160–200
Ископаемые угли	300

При термической деструкции органических веществ протекает множество параллельно-последовательных реакций. Начальные и промежуточные стадии процессов термического разложения многих веществ сходны. Рассмотрим их на примере одного из наиболее широко распространенных материалов – древесины (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Основные макростадии процесса термолиза древесины

Температура древесины, °С	Протекающие процессы	Летучие продукты
120–150	Сушка	H ₂ O адсорбированная
150–180	Декарбоксилирование, дегидратация	H ₂ O капиллярная и химически связанная, CO ₂
180–250	Деструкция гемицеллюлозы	H ₂ O химически связанная, CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄
250–300	Начало интенсивного разложения древесины (целлюлозы)	
300–450	Интенсивный пиролиз древесины с экзотермическим эффектом (в том числе и лигнина)	25 % H ₂ O химически связанной, 40 % алканов и алкенов
450–550	Резкое снижение скорости пиролиза древесины	
550–600	Окончание пиролиза древесины (карбонизированный остаток)	

Сопоставив данные этой таблицы с величинами энергии разрыва химических связей, можно прийти к выводу, что чувствительность органических веществ к нагреву во многом должна определяться наличием

ем в веществе водорода и гетероэлементов: O, N, S, Hal и т.д. Чем больше их содержание в веществе, тем выше выход летучих продуктов.

Исследования показали, что в состав продуктов термического разложения входят газы, смола и твердый остаток.

Газообразные продукты термического разложения состоят преимущественно из негорючего диоксида углерода CO_2 и горючих – оксида углерода CO, простейших газообразных алканов, алкенов, водорода и др.

В состав **жидких продуктов (смолы)** входят горючие низкомолекулярные вещества: углеводороды (алканы, алкены, арены), альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, полифункциональные соединения и др.

Твердый остаток (полукокс) представляет собой высококарбонизованное вещество с высоким содержанием углерода (84–92 %) и низким содержанием водорода (2,5–4,5 % масс.), уже не способное к выделению большого количества летучих веществ.

Очень важным является то обстоятельство, что при нагревании до 500–600 °С твердые горючие материалы разлагаются с выделением, помимо негорючих, большого количества горючих газов и паров. Именно это и определяет способность любого твердого вещества к горению.

Рассмотренные закономерности по термическому разложению некоторых твердых горючих материалов (ТГМ) носят общий характер и могут быть распространены на другие материалы. Зная эти закономерности, можно прогнозировать, предсказывать горючесть любого органического вещества или материала.

9.2. Основные закономерности процессов горения органических твердых горючих материалов

Ранее (см. тему 1) были указаны только главные стадии процесса горения: нагрев, термическое разложение вещества и горение летучих продуктов деструкции. В действительности картина явлений здесь значительно сложнее, поскольку зависит не только от химических, но и от физических свойств вещества. Часть лучистого теплового потока от пламени падает на твердую горючую поверхность, которая нагревается, и под воздействием теплоты вещество претерпевает различные превращения.

Линейные полимеры – термопласты, а также многие индивидуальные вещества – плавятся с образованием расплава. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, каучук, волокна капрона и нейлона, стеарин, парафин, битум, сера и многие другие. Часть горючих паров будет претерпевать дальнейшее разложение с образованием более низкомолекулярных горючих газов и паров.

Пространственно сшитые высокомолекулярные соединения с трехмерной структурой (это древесина, хлопок, резина, многие пластмассы, ископаемые угли, торф и т.д.) будут без плавления сразу разлагаться с образованием тех же продуктов: газов, паров и твердого остатка.

В природе существует много твердых веществ, которые при нагревании испаряются сразу, минуя стадию плавления. К ним относятся всем известные нафталин, витамин С (аскорбиновая кислота), уротропин (сухой спирт), камфара, щавелевая кислота и др. Этот процесс называется **сублимацией**, или **возгонкой**. Сублимация сразу приводит к образованию паров, которые далее будут расщепляться до более летучих продуктов.

Таким образом, независимо от физических свойств твердого горючего вещества, при его термическом разложении образуются летучие горючие и инертные продукты (газы и пары) и твердый остаток (рис. 9.3).

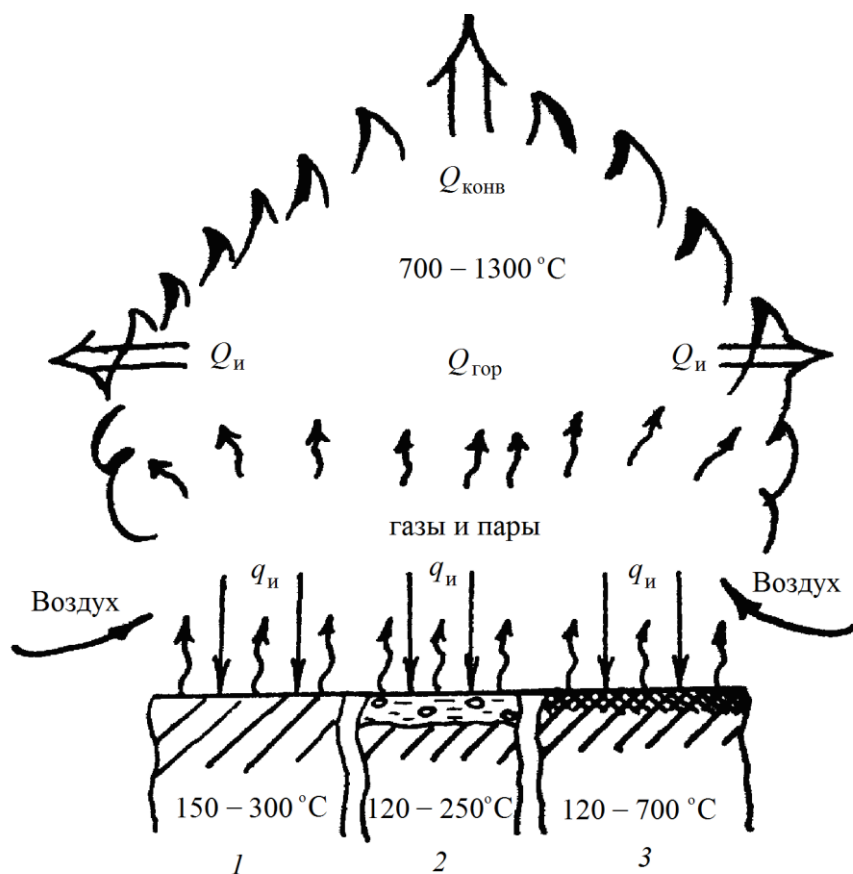


Рис. 9.3. Схема процесса горения ТГМ:
1 – сублимация; 2 – плавление; 3 – термическое разложение

Образование горючей паровоздушной смеси происходит на периферии потока за счет диффузии кислорода воздуха, поэтому процесс го-

рения ТГМ протекает в газовой фазе в диффузионном режиме. Закономерности его те же, что и при диффузионном горении горючих газов (см. тему 5).

Естественно, летучие продукты выделяются не постоянно, выход их со временем уменьшается. Температура на горящей поверхности твердого органического вещества редко превышает 600–700 °С. После бурного горения в начальный период на ней образуется углистый остаток. Толщина его постепенно увеличивается, тем самым изолируя свежие слои вещества от лучистого теплового потока пламени. Выход летучих продуктов существенно снижается, пламя уменьшается, и воздух начинает доходить до поверхности углистого остатка, который тоже начинает гореть, но в гетерогенном режиме. По мере выгорания слой угля утончается, растрескивается, открывая доступ к свежим слоям горючего, и т.д.; процесс продолжается до полного выгорания всех летучих веществ и, наконец, заканчивается гетерогенным горением угля.

На реальных пожарах твердые материалы, как и жидкие, горят в диффузионном режиме при недостатке воздуха, т.е. при коэффициенте избытка воздуха непосредственно в зоне горения $\alpha < 1$. В таких условиях продукты термического разложения будут, естественно, сгорать не полностью. Состав образующихся продуктов термического разложения и неполного горения можно видеть из табл. 9.4.

Таблица 9.4

Состав газообразных продуктов неполного горения некоторых твердых веществ (температура 500–550 °С)

Горючее вещество	Содержание, % об. от суммы газов			
	CO ₂	CO	Алканы	Прочие
Древесина + воздух	4–6	30–31	1,4–1,7	5–8 H ₂ ; 0,4–0,8 O ₂ ; 54–58 N ₂
Полиметилметакрилат+ + воздух	19,5	12,2	2,58	10,3 CO ₂ ; 52,4 мономер
Поливинилхлорид+ +воздух (при 600 °С)	24,3	15,1	5,82	0,22 алкены; 50 HCl; 2,88 арены
Капрон + воздух	6,5	8,0	6,42	2,6 H ₂ ; 1,1 NH ₃ ; 2,4 HCN; 0,48 O ₂ ; 72,5 N ₂

Как видно из этих данных, газообразные продукты неполного горения большинства ТГМ содержат до 75 % горючих веществ. В этом заключается смысл **химического недожога**, о котором говорилось при изучении теплового баланса процессов горения.

В этом же заключается чрезвычайно высокая опасность пожаров в закрытых помещениях без доступа воздуха. В них накапливаются раскаленные горючие газообразные продукты термического разложения и неполного горения. При необдуманном, неосторожном вскрытии снаружи оконных проемов и дверей открывается доступ свежему воздуху в горящее помещение. Часто происходит мощный взрыв и так называемая «общая вспышка», когда загорается вся нагретая и подготовленная к воспламенению пожарная нагрузка. При этом пожарные получают травмы, сильные ожоги, а нередко и гибнут.

Продукты горения, особенно неполного, опасны также своей токсичностью. В них всегда содержатся оксиды углерода, а многие полимеры выделяют в больших количествах ряд других высокотоксичных веществ. Например, вдыхание некоторых из них в течение 5–10 мин. смертельно при следующих концентрациях в воздухе:

диоксид углерода	9,0 % об.
оксид углерода	0,5 %
сернистый газ	0,3 %
хлористый водород	0,3 %
цианистый водород	0,02 %

Хлористый водород и цианистый водород выделяются полимерами практически на всех пожарах. Для оценки токсичности продуктов горения применяется специальный показатель пожарной опасности.

Показатель токсичности продуктов горения – отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных.

По значению показателя токсичности материалы классифицируются на чрезвычайно опасные, высокоопасные, умеренноопасные и малоопасные.

9.3. Основные характеристики возникновения, распространения пламени и горения твердых органических веществ

Важнейшим показателем пожарной опасности, который характеризует способность вещества или материала к горению в воздухе, является **группа горючести**.

По горючести вещества и материалы подразделяют на три группы:

Негорючие (несгораемые) – не способные к горению в воздухе.

Негорючие вещества могут быть пожароопасными (например, окислители, а также вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг другом).

Трудногорючие (трудносгораемые) – способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления.

Горючие (сгораемые) – способны самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

В пожарном деле каждое вещество или материал должны пройти специальные испытания на горючесть по методикам, регламентируемым ГОСТ 12.1.044.

Результаты испытаний на группу горючести скажут пожарному специалисту: будет или не будет гореть вещество или материал при возникновении пожара. Но этого часто недостаточно. Очень важно знать также условия, при которых оно может загореться. Причиной может стать как источник зажигания, так и радиационный нагрев, или, другими словами, нагрев теплотой излучения пламени горящих по соседству других веществ и материалов.

Действие источника зажигания и характер возникшего горения будут определяться макростроением твердого вещества. Рассмотрим, что произойдет, если капля расплавленного металла (стали) упадет на древесину и хлопок. Древесина под каплей будет нагреваться. Вначале испарится в месте контакта влага, а затем, при 200–250 °С, появятся первые летучие продукты термического разложения, которые будут смешиваться с воздухом вокруг капли с образованием горючей паровоздушной смеси (рис. 9.4, а). Если к этому моменту температура капли будет выше температуры зажигания такой смеси, то последняя воспламенится, и дальше пламя уже само будет себя поддерживать. Древесина будет гореть.

Хлопок вначале поведет себя также. Под каплей он также будет высыхать, а затем начнет разлагаться с выделением летучих продуктов. Но в этом случае их будет меньше, чем у древесины, из-за низкой объемной плотности волокон. Летучие продукты будут сильно разбавляться воздухом и могут не воспламениться. Однако твердый углистый

остаток разложения волокон возгорится от раскаленной капли, но горение в этом случае будет без пламени, т.е. гетерогенным. Такое горение называют тлением. Для хлопка и подобных ему растительных материалов не характерно пламенное горение.

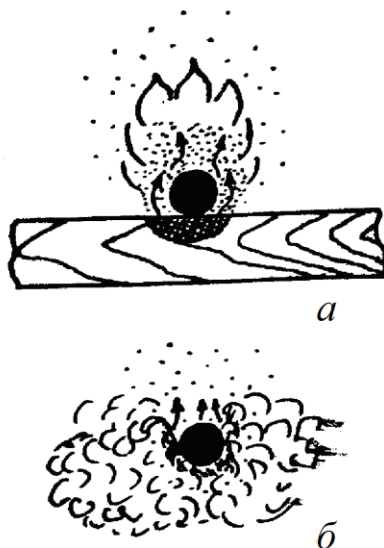


Рис. 9.4. Зажигание древесины (а) и хлопка (б) каплей расплавленного металла

Тление – особый вид гетерогенного (беспламенного) горения.

Тление характерно для волокнистых материалов растительного происхождения. Наблюдается также часто внутри достаточно больших масс сыпучих материалов (в штабелях торфа, в кучах опилок, зерна, в скирдах соломы, копнах и стогах сена, в мешках с рыбной мукой и др.).

Тление от пламенного горения отличается тем, что не требует большого количества кислорода. Для его поддержания достаточно бывает воздуха, содержащегося внутри сыпучего или волокнистого материала между его частицами или волокнами.

Тление – очень опасный вид горения, поскольку может возникнуть, например, в хлопке даже от невидимых глазу фрикционных искр или искр глушителей двигателей автотракторной техники. Известны случаи возгорания кип хлопка, перевязанных стальной лентой, при транспортировке их волоком по асфальтовому или железобетонному покрытию причалов в морских и речных портах и т.д. Тление может продолжаться часами, сутками, неделями, месяцами и даже годами. Очаги тления чаще всего скрыты от глаз, поэтому их очень трудно обнаружить и потушить. В определенных условиях, часто при выходе наружу, тление может перейти в пламенное горение. В большинстве случаев пламенное горение твердых веществ заканчивается тлением углей.

Аналогичная картина будет наблюдаться и при радиационном нагреве поверхности твердого вещества. Возгоранию будут также предшествовать стадии сушки и термического разложения. Как только образовавшаяся горючая газо- и паровоздушная смесь возгорится, возникнет пламенное горение облучаемого вещества.

Критерием для оценки способности твердого вещества к воспламенению является температура.

Пожарную опасность твердых горючих материалов характеризуют температурой воспламенения $T_{в}$, самовоспламенения $T_{св}$ и тления $T_{тл}$.

Температура тления $T_{тл}$ – это температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся возникновением тления. Применяется при экспертизах причины пожаров, при выборе взрывозащищенного электрооборудования.

Все три температуры для каждого вещества определяются экспериментально на одной установке по ГОСТ 12.1.044.

Как поведет себя дальше возникшее пламя? Если на горизонтальной поверхности бруска древесины небольшой очаг пламени (рис. 9.5), то лучистый тепловой поток $q_{и}$ от пламени будет нагревать прилегающую к зоне горения свежую часть древесины. После достижения на ней температуры $T_{в}$ эта часть также воспламенится, далее будет нагреваться следующая часть, за ней – следующая и т.д., т.е. пламя будет перемещаться, распространяться до тех пор, пока не охватит всю свободную верхнюю поверхность материала.

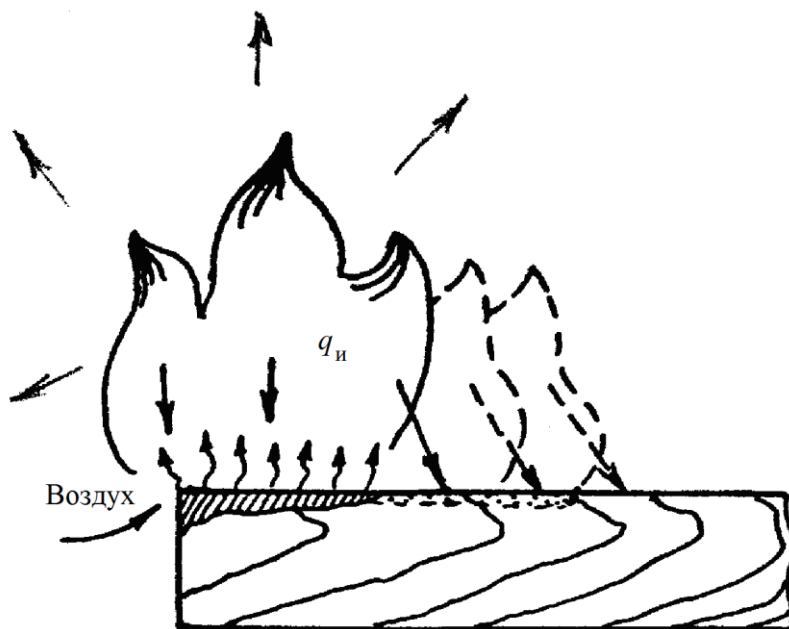


Рис. 9.5. Схема распространения пламени на поверхности ТГМ

Далее пламя будет распространяться на боковые ребра бруска и торцы, но гораздо медленнее. Экспериментами установлено, что скорость распространения пламени вертикально вниз в 2 раза ниже и вертикально вверх в 8–10 раз выше, чем в горизонтальном направлении.

Распространение пламени является одним из важнейших показателей пожарной опасности твердых веществ. Этот показатель определяется экспериментально по ГОСТ 12.1.044.

Индекс распространения пламени J – условный безразмерный показатель, характеризующий способность веществ воспламеняться, распространять пламя по поверхности и выделять теплоту. Этот показатель применяется для классификации строительных материалов лакокрасочных полимерных покрытий, тканей, пленок:

- $J = 0$ – не распространяют пламя;
- $0 < J < 20$ – медленно распространяют пламя;
- $J > 20$ – быстро распространяют пламя.

Этот показатель применяется для классификации поверхностных слоев кровли и полов, в том числе ковровых покрытий. Материалы по распространению пламени подразделяются на четыре группы:

- РП1 – не распространяющие;
- РП2 – слабо распространяющие;
- РП3 – умеренно распространяющие;
- РП4 – сильно распространяющие.

На реальных объектах, где твердых горючих материалов множество, определить или рассчитать предполагаемую скорость распространения пламени невозможно. В этом случае для пожарно-технических расчетов пользуются усредненными данными, полученными на основе результатов исследований и наблюдений на реальных пожарах. В качестве иллюстрации можно привести несколько значений скорости распространения горения на реальных объектах:

Объекты	u_p , м/мин
Административные здания	1,0–1,5
Библиотеки	0,5–1,0
Жилые дома	0,5–0,8
Коридоры и галереи	4,0–5,0
Волокнистые материалы на текстильных предприятиях	7,0–8,0
Склады	до 4,0

Скорости очень высокие. Это значит, что за время прибытия пожарных подразделений на пожар в течение 4–5 минут [согласно Боево-

му уставу (БУПО)] пожар в помещениях (например: административных зданий, библиотек, жилых домов) может распространиться в радиусе 5 м от очага, т.е. на площади до 70 м². Именно этим обусловлено категорическое требование для любого лица немедленно сообщить в пожарную охрану об обнаружении загорания и только потом уже приступить к борьбе с огнем подручными средствами.

Основной количественной характеристикой процесса горения твердых материалов является **массовая скорость выгорания**. Определение ее дано в теме № 2. Скорость выгорания влияет на множество динамических характеристик пожара: тепловой режим, скорость изменения температуры, допустимое время эвакуации людей, фактическую огнестойкость конструкций, скорость распространения горения и изменения площади пожара и др.

В пожарно-технических расчетах (расчет сил и средств для тушения пожара, расчет продолжительности пожара и т.д.) применяют **приведенную массовую скорость выгорания**

$$u_m^{\text{пр}} = u_m \cdot K_{\text{п}},$$

где u_m – удельная массовая скорость выгорания, кг/м²·с ; $K_{\text{п}}$ – коэффициент поверхности горения пожарной нагрузки.

Скорость выгорания большинства ТГМ примерно в 2–3 раза ниже, чем у жидкостей:

Горючие материалы	$u_m^{\text{пр}}$, кг/м ² ·мин
Древесина в изделиях	1,11
Каучук синтетический	0,72
Органическое стекло	1,14
Полистирол	1,14
Ацетон	2,83
Бензин	2,93
Керосин	2,30

9.4. Горение металлов

Общей закономерностью для всех металлов является то, что пожарная опасность их в чистом виде возрастает с уменьшением номера группы и увеличением номера периода.

Характерные признаки горения металлов приведены в табл. 9.5.

Самыми пожароопасными являются щелочные металлы первой группы главной подгруппы.

Щелочноземельные металлы (II группа, главная подгруппа) плавятся при нагревании до 600–800 °С и в присутствии воздуха легко загораются.

Таблица 9.5

Способность металлов к горению на воздухе

№ гр.	Подгруппа	Элементы и φ (*)	Характерные признаки горения на воздухе
I	Главная	щелочные: Li, Na, K, Rb, Cs; $\varphi < 1$	Rb и Cs воспламеняются при контакте с воздухом. Остальные легко воспламеняются при незначительном нагревании
II	Главная	щелочно-земельные: Be, Mg, Ca, Sr, Ba; $\varphi < 1$	При простом контакте с воздухом не воспламеняются. Довольно легко загораются при нагревании до 600-800 °С. Горят с образованием оксидов и отчасти нитридов (Mg)
	Побочная	Zn, Cd, Hg; $1 < \varphi < 2$	Hg пожаробезопасна. Zn и Cd при нагревании до 200–250 °С воспламеняются и горят до оксидов
III	Главная	B, Al, Ga, In, Tl; $1 < \varphi < 2$	В холодном состоянии пожаробезопасны. При нагревании выше температуры плавления (150-700 °С) энергично окисляются, в виде стружки или порошка быстро сгорают
IV	Побочная	Ti, Zr; $1 < \varphi < 2$	Холодные пожаробезопасны. Самовозгораются при локальном нагреве в тонких сечениях. Особенно опасны в виде стружки и порошка (горят и в кислороде, и в азоте)
V	Главная	As, Sb, Bi	Холодные пожаробезопасны. Легко сгорают в расплавленном состоянии (250–700 °С)
VI	Главная	Se, Te, Po	Se загорается легко при нагревании, Te и Po пожаробезопасны
VIII		Fe, Co, Os	Холодные пожаробезопасны. Os при нагревании сгорает. Fe и Co не горят при нагревании, свежеприготовленные в виде порошка и губки пиррофорны

(*) φ – отношение объема оксида к объему сгоревшего металла.

Металлы III группы главной подгруппы (B, Al и их аналоги) плавятся при нагревании до 150–700 °С и энергично окисляются, т.е. медленно горят, легко воспламеняются и быстро горят в порошкообразном состоянии.

Мышьяк, сурьма и висмут (V группа, главная подгруппа) легко сгорают в расплавленном состоянии при 250–700 °С.

Остальные металлы более тугоплавки, температура их плавления выше 1000 °С. В монолитном виде (слитки, массивные изделия) они не горят активно даже при нагревании, за исключением титана и циркония, однако многие из них пирофорны в порошкообразном и губчатом состоянии (Fe, Al, Zn, Co и др.).

В принципе все металлы, за исключением благородных (VIII группа), должны хорошо гореть на воздухе при нагревании. Однако в действительности это не так. Способность металлов к горению на воздухе определяется свойствами образующихся продуктов – оксидов.

Многие оксиды металлов тугоплавки, температура их плавления выше 1000 °С, а некоторые плавятся даже при 2000–3000 °С и выше. Такие оксиды покрывают поверхность горящего металла, изолируя его от воздуха.

Сопротивление оксидной пленки зависит от объемного отношения φ – это отношение объема оксида к объему сгоревшего металла. Если $\varphi < 1$, оксид не представляет существенной преграды для воздуха (табл. 9.5) и не мешает горению (металлы I и II групп). Если $1 < \varphi < 2$, то оксидная пленка плотная, компактная и служит эффективной преградой, резко снижающей скорость окисления (металлы III группы, медь и ее аналоги, бериллий и др.) Однако некоторые такие оксиды (например, титана или циркония) растворяются в расплавленном металле и поэтому не мешают горению.

Воспламенение металлов наблюдается, как уже отмечалось, при относительно низкой температуре. Однако процессы их горения сильно экзотермичны, и поэтому многие из них, покрываясь оксидной пленкой, быстро разогреваются, плавятся, а многие начинают даже испаряться (температуры могут достичь 3000 °С и выше), т.е. металлы горят с поверхности расплава и в виде паров. Парообразование часто приводит к резкому разрушению оксидных пленок с разбрызгиванием капель расплава металла и его оксида и интенсифицирует горение.

Отличительной от органических материалов особенностью многих металлов является способность их при нагревании окисляться в среде азота с образованием нитридов – соединений формулы Me_nN_m , т.е. азот – флегматизатор горения органических веществ – является окислителем металлов.

Нитриды щелочных металлов при 300–350 °С разлагаются на элементы, поэтому в продуктах горения не накапливаются. Нитриды щелочноземельных металлов стабильны до 1500–2000 °С, поэтому в реакции горения этих металлов заметно участвует и азот. Более тугоплавкие металлы (V, Al, Ti, Zr и др.) в порошкообразном виде могут при нагре-

вании воспламеняться и гореть в среде азота с образованием тугоплавких нитридов.

Обобщая рассмотренные данные, можно выделить следующие **основные особенности пожарной опасности и горения металлов:**

1. Некоторые металлы пирофорны, т.е. способны воспламеняться при контакте с кислородом воздуха, в слитках и массивных изделиях (щелочные), а также в измельченном, порошкообразном состоянии (железо, никель, кобальт, титан, цирконий и др.).

2. Многие металлы опасно хранить совместно с горючими органическими веществами и материалами. Последние, как правило, легко воспламеняются даже от малокалорийных источников зажигания и могут зажечь металлы, при горении которых развиваются очень высокие температуры (до 3000 °С и выше). Достижимые значения опасных факторов пожара при горении металлов в 1,5–2,0 раза выше, чем при горении других горючих материалов.

3. Следует также отметить большую пожарную опасность многих металлов, способных бурно реагировать с водой со взрывами, интенсивным горением (см. тему 3).

9.5. Особенности горения пылевидных веществ

Пыли – это твердые вещества и материалы, диспергированные до частиц размером 850 мкм (0,85 мм) и менее.

Горючая пыль представляет собой дисперсную систему, которая в процессе горения во взвешенном состоянии (аэрозоль) ведет себя, как газы и пары и как твердое вещество – в осевшем состоянии (аэрогель). Поэтому горючие пыли сочетают в себе пожароопасные свойства горючих газов, паров и твердых веществ. Пожарная опасность горючих пылей характеризуется показателями, применяемыми для тех и других.

Наиболее важными из них являются 6 показателей: группа горючести, температура самовоспламенения, НКПР пламени, P_{\max} , dP/dt , минимальное взрывоопасное содержание кислорода в горючей смеси (МВСК) и способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами.

Наибольшую пожарную опасность представляют пыли, взвешенные в воздухе (аэрозоли, аэровзвеси, пылевоздушные смеси). Они способны к распространению пламени на неограниченное расстояние от источника зажигания.

Пожарная статистика показывает, что ежегодно происходит большое количество взрывов пылей на предприятиях угледобывающей, мукомольной, химической и других отраслей промышленности, на зерно-

вых элеваторах и многих других объектах, где обращаются или образуются пылевидные горючие материалы.

Распространение пламени по пылевоздушной смеси – очень сложный процесс, не поддающийся точному математическому описанию. Механизм распространения пламени по аэрозолю пытались объяснить с позиций классической тепловой теории (Я.Б. Зельдович и Н.Н. Семёнов), радиационной теории (О.М. Тодес), «эстафетной» теории (Л.А. Клячко) и многих других. Но ни одна из них не может объяснить все происходящие в пылевидном облаке явления. В действительности распространение фронта пламени по аэрозолю происходит в результате протекающих одновременно и последовательно многих процессов: передачи теплоты из зоны горения в свежую смесь конвекцией, кондукцией и радиацией; факельном зажигании свежих пылинок от горящих и т.д.

Принципиальным отличием механизма горения в пылевоздушной смеси от паро- и газовой систем является турбулентный режим распространения пламени по аэрозолям, т.е. искривление его фронта, образование «языков» пламени, непостоянство нормальной скорости горения, а отсюда часто и повышенные значения скорости распространения пламени.

Взрыв пыли – это быстрое сгорание аэрозоля с мгновенным выделением теплоты и газообразных продуктов. При таком взрыве быстро возникает давление, и волны сжатия распространяются в окружающей среде со скоростью до нескольких сотен метров в секунду. Ударная волна очень часто взвихривает, поднимает в воздух осевшую пыль (аэрогель), после чего следует новая серия взрывов. Особенно страдают от пылевых взрывов зерновые элеваторы, предприятия мукомольной и комбикормовой промышленности.

Взрыв может возникнуть только в том случае, если концентрация пыли находится в концентрационной области распространения пламени. НКПР для пылей колеблется в очень широких пределах – от нескольких граммов до килограммов в одном кубическом метре. ВКПР по величине огромен (от нескольких до десятков килограммов в одном кубическом метре); в реальных условиях никогда и нигде не достигается, поэтому для пылей его не определяют.

НКПР пылей сильно зависит от их дисперсности, влажности и зольности. Промышленные пыли все без исключения переменного состава, поэтому при решении вопросов пожарной профилактики на разных предприятиях необходимо каждый раз определять НКПР пыли и ее концентрацию в конкретных производственных условиях.

Для иллюстрации порядка величин в табл. 9.6 приведены основные показатели пожарной опасности некоторых пылей.

Таблица 9.6

Основные пожароопасные свойства некоторых пылей

Вещество	E_{\min} , мДж	НКПР, г/м ³	P_{\max} , кПа	dP/dt , кПа/с	МВСК, % об.
Алюминий	30	7	618	430	3,0
Сера	15	32	406	510	10,0
Сурьма	40	420	203	460	16,0
Полистирол	18	20	590	370	9,5

Минимальная энергия зажигания пылей снижается с уменьшением их дисперсности и влаги; E_{\min} пылей в 10–20 раз выше, чем у газов и паров горючих жидкостей.

Максимальное давление взрыва пылей зависит от их химической природы, дисперсности и ряда других факторов. По своей абсолютной величине оно несколько выше, чем у газо- и паровоздушных смесей, поскольку при горении пылей развиваются очень высокие температуры, в ряде случаев превышающие 3000 °С.

Пылевоздушные смеси горят в широком интервале концентраций кислорода. Наименьшее значение МВСК имеют вещества типа магния и алюминия: всего 2–3 % об. Как отмечалось выше, некоторые металлы, и особенно их пыли, способны гореть, т.е. взрываться в среде азота, оксидов углерода, например те же алюминий и магний.

Тема 10

ВЗРЫВЫ И ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

10.1. Явление взрыва. Типы взрывов. Химический и физический взрывы

Взрыв – быстрое, термодинамически необратимое изменение состояния системы, сопровождающееся нарушением механического равновесия с внешней средой, быстрым расширением вещества, резким повышением давления с возбуждением ударных волн в окружающей среде.

Взрыв сопровождается переходом потенциальной энергии системы в механическую работу, при этом всегда происходит резкий скачок давления.

Взрывы классифицируют по причинам, которые их вызывают, по физическому состоянию взрывчатых веществ (ВВ), по характеру и силе разрушений.

Существует ряд причин, приводящих к взрывам. В табл. 10.1 приведены примеры.

Таблица 10.1

Классификация взрывов

Природные взрывы	Преднамеренные взрывы	Случайные взрывы
Молнии	Ядерные взрывы.	Взрывы конденсированных ВВ: – в непрочной оболочке или без нее; – в прочной оболочке.
Вулканы	Взрывы конденсированных ВВ: – промышленных ВВ; – военных ВВ; – пиротехнических ВВ.	Взрывы при горении в замкнутом объеме без избыточного давления: – газов и паров; – пылевзвесей.
Метеориты	Взрывы топливо-воздушных облаков.	Взрывы емкостей с газом под давлением: – при простых авариях (нераагирующие газы); – при горении; – с последующим горением; – при выходе из-под контроля химической реакции;
	Ружейные и пушечные взрывы.	Взрывы емкостей с перегретой жидкостью.
	Взрывы в замкнутых объемах, например исследовательские взрывы газов и пылевзвесей, а также взрывы в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания	Взрывы неограниченного облака паров. Физические взрывы

Физический взрыв происходит при быстром разрушении оболочек сосудов с газообразными и жидкими веществами, а также при мощных искровых разрядах. Причиной взрыва сосудов может быть механическое разрушение, в том числе удар, дефекты в материале оболочки, превышение допустимого давления. В качестве примеров можно привести разрывы баллонов со сжатыми газами, емкостей с легкокипящими жидкостями, взрывы паровых котлов. Взрыв сосудов сопровождается только звуковым эффектом и механическими разрушениями.

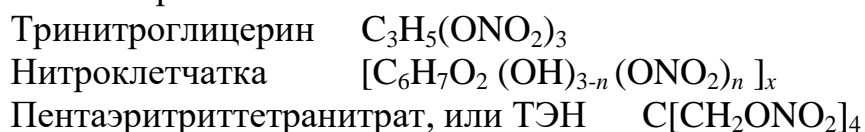
Химические взрывы возникают вследствие высокоскоростных экзотермических реакций. Источниками взрывов являются термодинамически неустойчивые системы.

10.2. Классификация взрывчатых веществ по химическому составу и областям применения

Взрывчатые вещества (ВВ) – метастабильные химические соединения и смеси, относительно устойчивые при нормальных условиях, но способные после иницирующего импульса к взрыву путем самоподдерживающегося внутреннего химического превращения с выделением тепла и большого объема газообразных продуктов.

Все вещества и смеси, при разложении которых выделяется тепло, должны считаться опасными. Степень опасности при обращении с такими материалами может быть определена только опытным путем, поскольку не существует надежного способа априорной оценки взрывоопасности какого-либо вещества или смеси. В настоящее время известно большое количество ВВ. По своему **составу** они разделяются на индивидуальные ВВ и составы на их основе.

К **индивидуальным ВВ** относят химические соединения, у которых при внешних воздействиях происходит разрыв химических связей в молекулах с последующей рекомбинацией атомов в конечные продукты, в результате чего горючие элементы соединяются с окислительными. Образование продуктов взрыва (ПВ) в этом случае можно рассматривать как внутримолекулярное окисление. Индивидуальные ВВ преимущественно являются органическими соединениями, содержащими одну или более групп $-\text{NO}_2$, из которых на практике чаще используют азотнокислые эфиры (нитроэфиры) и нитросоединения. Из нитроэфиров наибольшее применение нашли:



Важнейшими представителями нитросоединений являются:

Тринитротолуол (ТНТ, тротил) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$

Пикриновая кислота $C_6H_2(NO_2)_3OH$

Тринитробензол $C_6H_3(NO_2)_3$

Циклотриметилентринитрамин (гексоген) $(CH_2NNO_2)_3$

Циклотетраметилентетранитрамин (октоген) $(CH_2NNO_2)_4$

К индивидуальным ВВ относят также соли азотной, хлорной, гремучей кислот, например: аммиачная селитра NH_4NO_3 , перхлорат калия $KClO_4$, гремучая ртуть $Hg(ONC)_2$. Существуют также ВВ, распадающиеся при взрыве без реакций окисления, например азид свинца $Pb(N_3)_2$.

Взрывчатые составы представляют собой композиции, состоящие по крайней мере из двух химически не связанных между собой веществ. Обычно один из компонентов богат кислородом, а во втором либо кислорода недостаточно для внутримолекулярного окисления, либо вовсе нет (углеводы, металлы – алюминий, магний).

С точки зрения **использования ВВ** их классификацию целесообразно проводить по областям применения. В основу такой классификации ВВ положены три признака:

- чувствительность к внешним воздействиям, приводящим к появлению определенной формы превращения;
- характерный, т.е. относительно легко возбуждаемый и устойчивый вид превращения;
- наиболее ярко выраженный вид действия взрыва.

В соответствии с этими признаками ВВ разделяют на **четыре** группы:

I группа – чрезвычайно взрывоопасные и инициирующие (первичные) ВВ;

II группа – бризантные (вторичные) ВВ;

III группа – метательные ВВ (пороха, твердые ракетные топлива);

IV группа – пиротехнические составы.

Физической основой для деления ВВ на четыре группы является характеристика устойчивости горения и склонности перехода горения в детонацию.

I группа

К первой группе относятся вещества, являющиеся чрезвычайно взрывоопасными и инициирующие (первичные) ВВ. Примерами чрезвычайно опасных веществ являются трихлорид азота и некоторые органические пероксидные соединения, которые являются настолько нестабильными, что взрываются даже в самых малых количествах. Эти вещества могут представлять интерес лишь в тщательно контролируемых

лабораторных исследованиях, а в промышленных установках необходимо любой ценой устранять возможность их образования. Примером соединения, которое образуется в промышленных установках, является ацетиленид меди, получающийся при соприкосновении ацетилена с медью или медьсодержащим сплавом. Когда на поверхностях установки накопится достаточное количество этого соединения, почти любое возмущение приведет к локальному взрыву, что приведет к разрушению установки.

К первой группе ВВ относятся также инициирующие ВВ. Отличительной особенностью инициирующих ВВ (ИВВ) является их высокая чувствительность к внешним воздействиям. Укол или накол, пламя или искра приводят к возникновению взрыва этих веществ. Характерным видом превращения для ИВВ является детонация, в которую переходит горение за время 10^{-6} – 10^{-8} секунд. ИВВ применяют для изготовления двух типов средств инициирования превращений: средств детонирования или возбуждения детонации и средств возбуждения горения. Типичными представителями ИВВ являются: гремучая ртуть, азид свинца, тетразен $C_2H_8ON_{10}$.

II группа

Особенностью бризантных ВВ (БВВ) является их низкая чувствительность к возбуждению детонации при таких внешних воздействиях, как слабый удар, накол, трение, искра и луч пламени, но в то же время высокая способность детонировать под действием взрыва детонатора, содержащего небольшую массу ИВВ. Вторичные ВВ обладают среди всех ВВ наибольшей бризантностью и фугасностью (см. ниже). По составу БВВ делятся на индивидуальные и составы на их основе.

III группа

Метательные ВВ (МВВ) предназначены для метания тел в ствольных системах или создания реактивной тяги в ракетных двигателях. В соответствии с назначением они должны быть нечувствительными к внешним воздействиям, за исключением теплового. Штатным режимом превращения МВВ является нормальное горение (см. выше). МВВ делятся на пороха для ствольных систем и твердые ракетные топлива. Пороха должны обеспечивать устойчивое горение без перехода во взрыв при давлениях до 10^8 – 10^9 Па, а твердые топлива – до 10^7 Па. Это достигается пластификацией мощных бризантных ВВ.

В ствольных системах в настоящее время применяют нитроцеллюлозные пороха на основе нитроклетчатки, пластифицированной каким-либо растворителем. В зависимости от пластификатора различают:

- пироксилиновые пороха с применением летучего пластификатора;
- баллисты, пластифицированные труднолетучим растворителем (нитроглицерином или нитродигликолем);
- кордиты – пороха, приготовляемые с использованием смешанного растворителя (смесь нитроглицерина с ацетоном).

Твердые ракетные топлива делают либо на основе баллистных порохов, либо в виде смесевых твердых топлив, и они состоят из окислителя, мощного БВВ, горючего и связующего. Окислителями обычно являются перхлораты или нитраты аммония, а горючими – алюминиевая пудра или связующее. В качестве связующего чаще всего используют каучукоподобные полимеры. В табл. 10.2 приведены характеристики некоторых ВВ.

Таблица 10.2

Характеристики некоторых взрывчатых веществ

ВВ	Удельная теплота взрыва, кДж/кг	Удельный ТНТ-эквивалент (*)	Скорость детонации, км/с	Давление детонации, ГПа
Гексоген	5360	1,185	8,70	34
Октоген	5680	1,256	9,11	38,7
Азид свинца	1540	0,340	5,50	–
Гремучая ртуть	1790	0,395	–	–
Нитроглицерин жидкий		1,481	–	–
Азид серебра	1890	0,419	–	–
ТНТ	4520	1,000	6,73	21,0
Амматол 80/20 (80 % нитрата аммония +20 % ТНТ)	2650	0,586	5,20	–
Тетрил	4520	1,000	7,85	26,0

(*) Удельный ТНТ – эквивалент (удельный тротиловый эквивалент) – величина, показывающая, во сколько раз мощность взрыва 1 кг того или иного ВВ отличается от мощности взрыва 1 кг тротила.

IV группа

К пиротехническим составам (ПС), т.е. веществам, которые при горении дают световые, тепловые, дымовые, реактивные и звуковые эффекты, относятся вещества, строго говоря, не являющиеся взрывчатыми. Наиболее распространенным видом превращения для ПС является

последующее горение (НГ). Большинство ПС, кроме горючего, содержит окислитель и некоторые другие специальные компоненты. В качестве горючих используют металлы Al, Mg, Zr, Ti, углеводородные смеси, углеводы. Окислителями обычно являются оксиды металлов или кислородсодержащие соли NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , KClO_4 , KClO_3 . По виду достигаемого эффекта ПС делятся на осветительные составы, фотосмеси, трассирующие составы, сигнальные составы, составы инфракрасного излучения, маскирующие дымообразующие составы, зажигательные составы.

10.3. Взрывы и взрывчатые вещества

10.3.1. Фугасное и бризантное действия взрыва.

Теоретические и экспериментальные методы оценки фугасности и бризантности взрывчатых веществ

Основными факторами воздействия продуктов детонации (ПД) конденсированных ВВ на окружающую среду являются их бризантное и фугасное действия.

Бризантность (от французского слова – дробить) – способность ВВ к местному, т.е. проявляющемуся в непосредственной близости от поверхности заряда, разрушительному действию, являющемуся результатом резкого удара продуктов детонации по окружающей среде (ближние формы работы взрыва).

Под **фугасным действием** понимается общее действие взрыва на некотором расстоянии от поверхности заряда ВВ, которое проявляется в совершении работы разрушения или перемещения среды продуктами взрыва в процессе их расширения. Наряду с термином *фугасность* широко используется другой термин – *работоспособность* ВВ, под которой понимают полную удельную (на единицу массы ВВ) работу взрыва.

Теоретической характеристикой работоспособности ВВ служит потенциальная энергия, под которой подразумевают наибольшую работу, совершаемую газообразными продуктами взрыва при их бесконечном (до $P \rightarrow 0$ или $V \rightarrow \infty$) адиабатическом расширении:

$$A_{\max} = nRT / (c_p / c_v - 1), \quad (10.1)$$

где n – число молей газообразных продуктов на 1 кг; R – газовая постоянная; T – температура; c_p , c_v – средние удельные теплоемкости при постоянном давлении и объеме.

Для экспериментальной оценки фугасности ВВ на практике используют:

- 1) метод свинцовой бомбы (проба Трауцля);
- 2) метод баллистического маятника;
- 3) метод баллистической мортиры;
- 4) определение объема воронки выброса грунта;
- 5) измерение параметров воздушных ударных волн.

Кратко остановимся на некоторых из них.

Метод свинцовой бомбы является наиболее широко применяемым для определения относительной работоспособности ВВ.

Принятая на II Международном конгрессе прикладной химии в качестве стандартной бомба Трауцля (ГОСТ 4546–81) представляет собой массивный свинцовый цилиндр с несквозным осевым каналом (рис. 10.1). На дно канала помещают заряд ВВ массой 10 грамм в бумажной гильзе. Свободную часть канала засыпают кварцевым песком. Заряд ВВ инициируют электродетонатором ЭД-8-Э. После взрыва в бомбе образуется характерное вздутие. Расширение бомбы в кубических сантиметрах за вычетом начального объема канала и расширения, производимого электродетонатором (30 см³), является мерой относительной работоспособности ВВ. Величины ΔV (см³), определенные этим методом для наиболее характерных промышленных ВВ, следующие:

Тротил	285–310	Детонит М	440–460
Гексоген	475–495	Аммонит ПЖВ-20	265–290
Аммонит бЖВ	360–390	Угленит Э-6	130–170

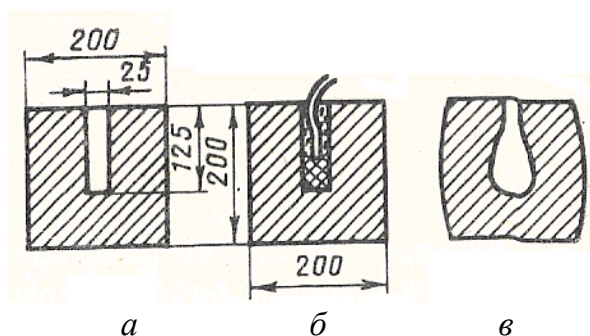


Рис. 10.1. Схема к определению работоспособности (фугасности) ВВ в свинцовой бомбе: а – бомба до снаряжения; б – снаряженная бомба; в – бомба после взрыва

Метод баллистического маятника. Основой прибора является груз, подвешенный на жестких тягах к неподвижной опоре. При воздействии на маятник потока продуктов взрыва или ударной волны он получает некоторый импульс и отклоняется на определенный угол. Кон-

струкции маятников разнообразны. В одной из них (рис. 10.2) действие взрыва воспринимается торцом носка маятника. Импульс равен

$$I = M \sqrt{2gl \cdot (1 - \cos \varphi)}, \quad (10.2)$$

где M – масса маятника; g – ускорение свободного падения; l – длина подвеса; φ – угол отклонения маятника.

Эта формула справедлива для углов, не превышающих 20° . Если вместо измерения угла отклонения маятника измерять горизонтальное перемещение маятника x , то для малых углов импульс

$$I = M 2\pi x / T, \quad (10.3)$$

где T – период колебания маятника.

Работа взрыва

$$A = M g h, \quad (10.4)$$

где h – высота подъема центра тяжести маятника.

Тогда

$$A = M g l (1 - \cos \varphi). \quad (10.5)$$

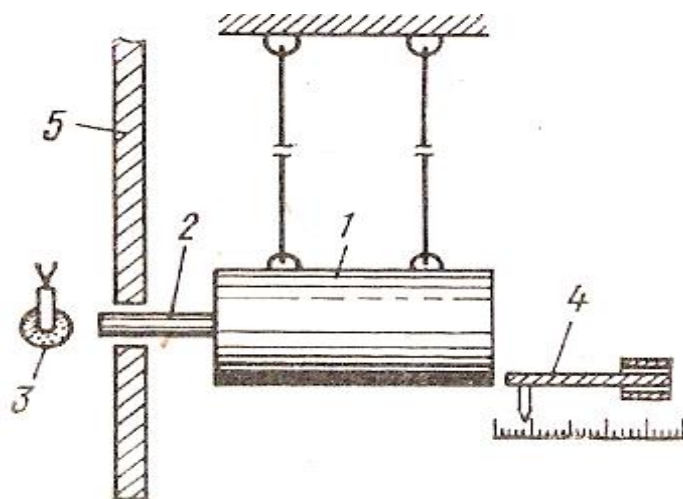


Рис. 10.2. Баллистический маятник:

1 – тело маятника; 2 – носок маятника; 3 – заряд ВВ;

4 – измеритель отклонений; 5 – защитный экран

Оценка работоспособности по воронке выброса удобна тем, что ее можно выполнять с зарядами большой массы, в частности с промышленными ВВ, имеющими большой критический диаметр (гранулированными, водосодержащими), для которых многие лабораторные методы малопригодны. Следует отметить, что объем воронки, образованной взрывом в грунте, определяет ту работу, которая ранее и называлась фугасным действием.

Методы определения бризантности взрывчатых веществ

Как уже отмечалось, бризантность – это способность ВВ к местному разрушительному действию, при котором нагружение среды осуществляется именно продуктами детонации. Бризантное действие ВВ проявляется лишь на близких расстояниях от места взрыва, где давление и плотность энергии продуктов еще достаточно велики. Это расстояние по величине сопоставимо с радиусом цилиндрического или сферического заряда. С удалением от места взрыва механические эффекты резко снижаются вследствие крутого падения давления, скорости и других параметров взрыва.

Бризантность является одной из важнейших характеристик ВВ, на основании которой производится их сравнительная оценка и выбор для тех или иных целей (боеприпасы, кумулятивные заряды, ВВ для резки и обработки металлов взрывом и т.д.).

Бризантность не определяется полностью и однозначно теми же параметрами, от которых зависит их работоспособность. Последняя зависит от удельной теплоты взрыва, удельного объема и теплоемкости газообразных продуктов. Для бризантности определяющими факторами являются скорость детонации и детонационное давление.

Наиболее простым и распространенным методом испытания на бризантность является **проба на обжатие свинцовых цилиндров**, предложенная Гессом в 1876 г. Для испытаний применяют свинцовый цилиндр стандартных размеров 2, который устанавливают на стальной плите 1 в вертикальном положении (рис. 10.3).

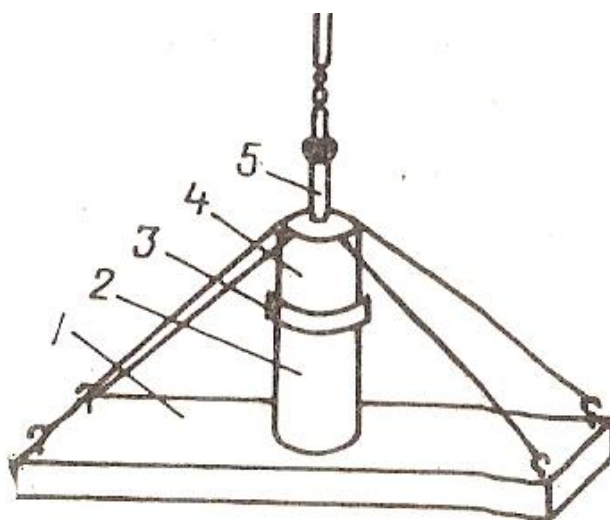


Рис. 10.3. Определение бризантности по пробе Гесса

На столбик помещают стальную пластину 3, на которой устанавливают заряд ВВ 4, снабженный капсюлем-детонатором 5. При взрыве заряда свинцовый цилиндр деформируется. Мерой бризантности ВВ является величина обжатия, т.е. разность высот цилиндра до и после обжатия Δh . Более корректно оценивать бризантность по формуле

$$\alpha = \Delta h / (h_0 - \Delta h), \quad (10.6)$$

где h_0 – высота цилиндра до обжатия.

Проба на обжатие медных крешеров была предложена в 1893 г. Кастом. Прибор для определения бризантности по этой пробе устроен следующим образом. На стальное основание устанавливается полый стальной цилиндр с притертым стальным поршнем. На поршне находится стальная накладка, покрытая двумя свинцовыми дисками. Под поршнем находится медный крешер. На свинцовые диски устанавливают заряд ВВ с капсюлем-детонатором. При подрыве заряда поршень получает динамический удар и обжимает крешер; величина обжатия и служит мерой бризантности.

Недостатком пробы на обжатие медных крешеров является ее малая «разрешающая способность», так, например, для ряда ВВ, предельный диаметр детонации которых значительно больше 21 мм (аммониты, сплавы тротила с динитронафталином), показания получаются явно заниженными.

Следует отметить, что чисто бризантные (или чисто фугасные) формы работы взрыва на практике встречаются сравнительно редко. В большинстве случаев работа носит комбинированный или промежуточный характер, при этом время совершения работы больше, чем при чисто бризантном действии ($\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} с), но меньше, чем время достижения продуктами взрыва давления окружающей среды ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} с).

10.3.2. Оценка чувствительности взрывчатых веществ к механическим воздействиям (удар и трение) и электрическому импульсу

Для определения чувствительности ВВ к удару используют вертикальные копры или роликовые приборчики. На рис. 10.4 показана схема вертикального копра К-44-II. Навеску исследуемого ВВ помещают в штемпельный прибор 4, установленный на наковальне 5. Груз 3 массой 10 кг, закрепленный в держателе 2 падает по направляющим 1 с высоты 0,25 м. Взрыв или отказ фиксируют по звуку. Обычно проводят 25 испытаний. Мерой чувствительности является процент взрывов.

При проведении анализа строят кривую чувствительности и определяют верхний (H_{100}) и нижний (H_0) пределы чувствительности, а так-

же высоту 50 % взрывов (H_{50}). Нижний предел чувствительности соответствует той максимальной высоте падения груза, при которой все испытания (не менее 10) еще дают отказы. Он является *пределом безопасности*. Верхний предел чувствительности, или *предел безотказности*, соответствует минимальной высоте падения груза, при которой все испытания (не менее 10) еще дают взрывы. Верхний и нижний пределы можно найти, не строя всю кривую чувствительности, а последовательно меняя высоту падения груза в области ожидаемых пределов.

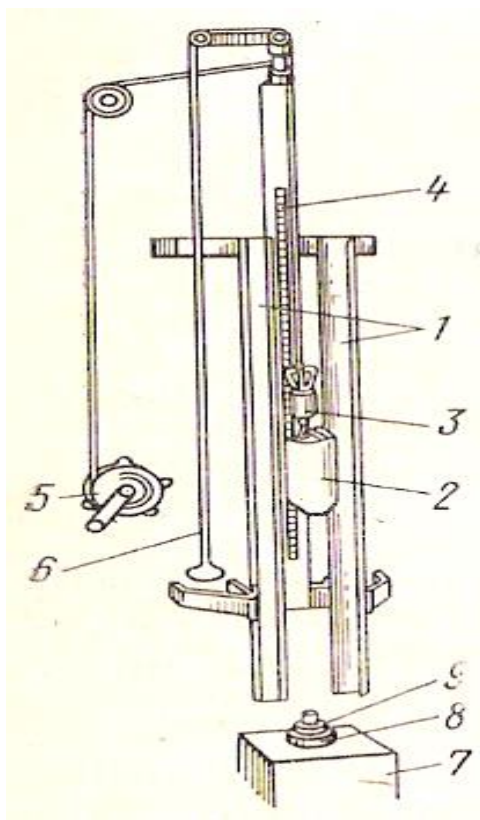


Рис. 10.4. Вертикальный копер

Аналогично проводят определение чувствительности ВВ к электрическому импульсу: строят зависимость процента взрывов от энергии искрового разряда при постоянном расстоянии между электродами. Для азида свинца, например, $E_0=5 \cdot 10^{-7}$ Дж, $E_{100}=(8-10) \cdot 10^{-6}$ Дж.

Раздел IV

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ И ПРЕКРАЩЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Тема 11

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ГАШЕНИЯ ПЛАМЕНИ

11.1. Предельные параметры процессов горения. Элементы тепловой теории гашения пламени

Теоретическое значение температуры пламени составляет 2000–3000 К. При горении в условиях пожара за счет потерь теплоты на излучение зоны горения и химического недожога температура пламени редко превышает 1700–1800 К. Температура зоны горения в условиях пожара в значительной степени зависит от вида горючего материала, его агрегатного состояния и условий тепло- и массообмена. Поэтому можно условно принять, что верхние температурные пределы на пожаре лежат в интервале при горении:

горючих газов	1600 – 1800 К;
жидкостей	1500 – 1600 К;
твердых горючих материалов	1400 – 1500 К.

Для специалистов пожарной охраны с точки зрения прекращения горения наибольший интерес представляет нижний температурный предел. Ориентировочно его можно оценить по теплоте горения.

Нижний предел теплоты горения большинства углеводородо - воздушных смесей $Q_{н(мин)} = 1830$ кДж/м³. С учетом тепловых потерь излучением (около 20 %) на нагрев продуктов горения остается примерно 1460 кДж/м³. Учитывая, что из 1 м³ горючей смеси образуется примерно 1 м³ продуктов горения, приведенного к нормальным условиям, и что средняя теплоемкость продуктов горения в интервале температур от 100 до 1000 примерно равна 1,45 кДж/м³·град, получим температуру горения около 1000 °С:

$$T_{гор(пред)} = \frac{Q_{пред} - \Delta Q_{пот}}{\sum V_{пг} \cdot c_p} = \frac{1460}{1,45} \approx 1000 \text{ °С}. \quad (11.1)$$

Ниже этой температуры пламенное горение в большинстве случаев становится невозможным, пламя гаснет и процесс горения прекращается.

Количество теплоты, выделяющейся при горении во фронте пламени, равно

$$q_+ = Q_p \cdot V \cdot w = Q_p \cdot V \cdot k_0 \cdot c_T \cdot c_{ок} \cdot \exp(-E / RT), \quad (11.2)$$

где Q_p – тепловой эффект реакции горения.

Теплота, выделяемая в зоне горения, расходуется на излучение и конвекцию, т.е. для суммарного теплоотвода с единицы поверхности зоны горения можно записать:

$$q_- = q_{из} + q_{конв} = \varepsilon \cdot \sigma (T_T^4 - T_0^4) + \alpha (T_T - T_0), \quad (11.3)$$

где ε – степень черноты факела пламени; σ – постоянная Стефана – Больцмана; α – коэффициент теплоотдачи; T_T и T_0 – соответственно, температура горения и окружающей среды, К.

Графически как функции температуры выражения (11.2) и (11.3) имеют вид, представленный на рис. 11.1.

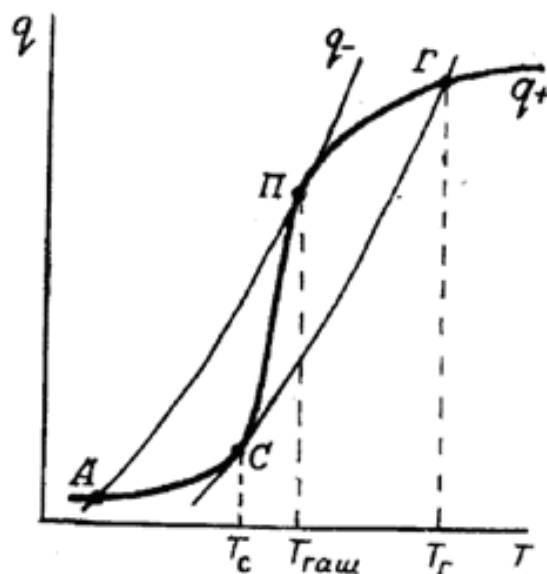


Рис. 11.1. Зависимость скорости тепловыделения и теплоотвода от температуры

Здесь нижняя ветвь кривой тепловыделения q_+ представляет собой экспоненту. Функция теплоотвода q_- представляет собой кривую Льюиса-Фредрикса. Если менять условия горения, например температуру окружающей среды T_0 , то она будет перемещаться параллельно самой себе.

Анализ данного графика раскрывает основное содержание и физико-химический смысл тепловой теории гашения пламени. Отрезок AC кривой тепловыделения соответствует устойчивому состоянию горючей газо- и паровоздушной смеси, когда реакции горения отсутствуют.

После воспламенения газов и паров пламя практически мгновенно переходит в точку Γ на графике, температура которой соответствует температуре горения T_Γ в зоне реакции. Эта точка устойчивого состояния пламени, характеризующегося динамическим тепловым равновесием: тепловыделение равно теплоотводу.

Если снизить или повысить температуру путем кратковременного воздействия, пламя возвратится в точку Γ , и горючее вещество будет гореть до полного выгорания.

Но пламя по-иному поведет себя, если каким-нибудь способом понижать температуру в зоне горения. В этом случае кривая теплопотерь q_- будет перемещаться влево от точки Γ , и пламя придет в точку Π . Здесь пламя также будет находиться в равновесии, но оно уже будет неустойчивым. Чуть понизить температуру – пламя тут же возвращается на отрезок AC , т.е. гаснет. Следовательно, точка Π соответствует критическому режиму горения. **Температура пламени в точке Π называется температурой гашения $T_{\text{гаш}}$.**

Количественно тепловая теория гашения пламени базируется на основном представлении о том, что процесс горения протекает в довольно узком **характеристическом интервале температуры:**

$$\theta = (RT_\Gamma^2) / E, \quad (11.4)$$

где T_Γ – адиабатическая температура горения, К.

Для кинетического режима горения температура гашения будет равна

$$T_{\text{гаш}}^{\text{кин}} = T_\Gamma - \theta. \quad (11.5)$$

В таком случае, например, для углеводородов, у которых $T_\Gamma = 2400$ К, $E = 130$ кДж/моль, $R = 8,3$ Дж/моль, температура гашения пламени будет равна

$$T_{\text{гаш}}^{\text{кин}} = 2400 - (8,31 \cdot 2400^2) / (130 \cdot 10^3) \approx 2000 \text{ К}, \quad (11.6)$$

т.е. $\theta \approx 400$ К.

Для диффузионного режима горения теория дает температуру гашения пламени ниже на 3θ , т.е.

$$T_{\text{гаш}}^{\text{диф}} = T_\Gamma - 3 \cdot \theta. \quad (11.7)$$

пламени (КПР), минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК), минимальная энергия зажигания и др. Тепловая теория гашения пламени позволяет многие из них определить расчетным путем, но не все, и в этом – ее существенный недостаток.

Большинство этих параметров взаимозависимы, тесно взаимосвязаны меж собой. Все существующие способы предотвращения и тушения пожаров основаны на воздействии на горючую систему с целью достижения предельных, критических значений одного или нескольких параметров процессов горения. Виды и способы такого воздействия зависят от природы и агрегатного состояния горючего вещества. Одним из видов такого воздействия является применение специальных технических устройств, имеющих элементы с узкими каналами.

11.2. Гашение пламени в узких каналах. Огнепреградители

Теоретические основы процессов гашения пламени в узких каналах разработаны академиком Я.Б. Зельдовичем в 1941 г. Дальнейшее развитие эта теория получила в теоретических и экспериментальных работах И.И. Стрижевского, А.И. Розловского, Ю.Х. Шаулова, А.Е. Поттера и других отечественных и зарубежных исследователей.

Скорость распространения пламени на пределах горения имеет критическое значение.

Механизм тепловых потерь определяется размерами горючей системы.

При горении в узких каналах ($d < 5$ см) теплоотвод из зоны горения осуществляется передачей теплоты теплопроводностью в стенку (кондуктивная теплопередача). Оценим величину $q_{ст}$.

Тепловые потери из единицы элементарного объема фронта пламени в канале будут равны

$$q_{ст} = \alpha \cdot \Delta T \cdot S / V_0, \quad (11.8)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; ΔT – разность температур пламени и стенки; S – площадь поверхности касания фронта пламени и стенки; V_0 – объем фронта пламени в канале.

Для цилиндрического канала коэффициент теплоотдачи равен:

$$\alpha = 4\lambda / r_0 = 8\lambda / d. \quad (11.9)$$

Температурный интервал охлаждения газа в канале будет равен

$$\Delta T = T_r - \theta - T_0 = T_{гаш} - T_0. \quad (11.10)$$

Выразим отношение поверхности элементарного объема канала к его объему через диаметр

$$S = \pi d \delta; \quad V_0 = \pi d^2 \delta / 4,$$

значит,

$$S / V = \pi d \delta / (\pi d^2 \delta / 4) = 4 / d, \quad (11.11)$$

где δ – толщина фронта пламени.

Подставив выражения (11.9), (11.10) и (11.11) в (11.8) и имея в виду, что $T_{\text{гаш}} \approx T_{\text{г}}$ и $T_0 \ll T_{\text{г}}$, получим

$$q_{\text{ст}} = 32 \cdot \lambda (T_{\text{гаш}} - T_0) / d^2. \quad (11.12)$$

Из этого выражения видно, что теплоотвод из зоны горения в стенку канала определяется его диаметром. Значит, имеется возможность подобрать такой диаметр канала, при котором теплоотвод снизит скорость распространения пламени до ее критического значения $u_{\text{н(кр)}}$, и пламя погаснет. **Такой диаметр действительно существует и называется критическим гасящим диаметром $d_{\text{кр}}$.**

Нормальная скорость распространения пламени и критический гасящий диаметр связаны с так называемым **критерием Пекле**:

$$\text{Pe}_{\text{кр}} = u_{\text{н}} \cdot c_0 \cdot \rho_0 \cdot d_{\text{кр}} / \lambda_{\text{шт}}. \quad (11.13)$$

Многочисленными исследованиями установлено, что среднее значение $\text{Pe}_{\text{кр}}$ равно 65 в случае гашения пламени на насадках из стальных шаров и колец Рашига, на многослойных сетках, стеклоткани, пористых керамических пластинах и т.д. Критическое значение $\text{Pe}_{\text{кр}}$ для разных газов и паров остается постоянным, т.е. является универсальной константой в процессах гашения: $\text{Pe}_{\text{кр}} = 65 \approx \text{const}$.

Это позволяет превратить выражение (11.13) в удобную формулу для вычисления критического диаметра гасящего канала:

$$d_{\text{кр}} = \text{Pe}_{\text{кр}} \cdot c_p \cdot R \cdot T / (u_{\text{н}} \cdot \lambda_0 \cdot \rho_0). \quad (11.14)$$

По этой формуле, зная величину $u_{\text{н}}$, можно ориентировочно вычислить величину $d_{\text{кр}}$ для любой газопаровоздушной смеси.

Следует особо подчеркнуть, что в выражение для $d_{\text{кр}}$ не входит длина пламегасящего канала, т.е. **эффективность гашения не зависит ни от объема канала V_0 , ни от площади его поверхности S** . Это очень важная для практики особенность процесса гашения.

Величина критического гасящего диаметра для каждого горючего газа или пара индивидуальна и зависит главным образом от скорости

распространения пламени. В табл. 11.1 приведены значения критического гасящего диаметра и скорости распространения пламени.

Хотя гашение пламени в узких каналах имеет тепловую природу, однако эффективность его не зависит от теплопроводности материала стенки. Это обусловлено тем, что плотность газа в канале на 4–5 порядков ниже плотности материала стенки, поэтому разница изменения температуры газа и стенки очень велика. Расчеты показывают, что при гашении пламени, например метановоздушной смеси в стеклянном капилляре, газовая фаза охлаждается на 1700 °С, а стенка нагревается всего на 7 град. В случае медного капилляра стенка нагревается еще меньше – на 0,25 град. Таким образом, газ в канале охлаждается, практически не нагревая его стенки. Значительный нагрев ее возможен только при длительном истечении продуктов горения через канал.

Таблица 11.1

Значения критического диаметра и скорости распространения пламени для некоторых горючих веществ

Горючее вещество	$u_{кр}$, м/с	$d_{кр}$, мм
Водород	2,80	0,9
Метан	0,35	3,7
Этан	0,40	2,5
Этилен	0,70	1,7
Ацетилен	1,56	0,8
Метанол	0,57	2,7
Ацетон	0,40	3,1
Этилацетат	2,40	3,1

Явление гашения пламени в узких каналах используется в специальных технических устройствах – промышленных огнепреградителях, предназначенных для предотвращения распространения пламени по трубопроводам, сообщающимся сосудам, емкостям, реакторам, для предотвращения проникновения пламени внутрь резервуаров и т.д.

Конструктивно любой огнепреградитель представляет собой металлический кожух с входным и выходным патрубками для газов и паров. Внутри кожуха устанавливается пламегасящий элемент (пакет сеток, насадка, кассета, пористая металлокерамическая пластина, гидрозатвор).

По условиям локализации (гашения) пламени огнепреградители подразделяются на следующие виды:

Взрывостойкие – локализуют взрыв, в том числе и детонацию, ограниченного объема горючей смеси и обеспечивают сброс продуктов горения в атмосферу.

Огнестойкие – локализуют пламя истекающей горючей смеси, стабилизированное на поверхности пламегасящего элемента.

Явление гашения пламени в узких каналах, кроме огнепреградителей, широко используется во взрывозащите электрооборудования. Такое оборудование обычно заключается в кожух с кольцевыми зазорами и щелями, через которые его внутренний объем сообщается с окружающей средой. Пламя, при возникновении внутри такого кожуха, гаснет в зазоре или щели и не выходит в загазованное окружающее пространство.

Наибольший зазор, при котором взрыв из оболочки не передается наружу, называется **безопасным экспериментальным максимальным зазором (БЭМЗ)**.

Тема 12

СИСТЕМА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРАКТИКЕ

12.1. Общие сведения об оценке пожарной опасности веществ и материалов

Под пожарной опасностью обычно понимают возможность возникновения и быстрого развития пожара, заключенную в веществе или процессе. Вещества или материалы, свойства которых каким-либо образом благоприятствуют возникновению горения с последующим взрывом или пожаром, относят к взрывопожароопасным. В большинстве случаев это вещества, самые различные по своему происхождению и химической природе (растительные, минеральные, синтетические, неорганические, органические и т.д.).

Быстрый рост международной торговли, возрастание темпов международного разделения труда вызвали необходимость согласования между собой национальных стандартов на производство веществ и материалов, оборудования, приборов, машин, механизмов, товаров широкого потребления и т.д. Такая работа ведется Международной организацией по стандартизации (ISO), Международной электротехнической комиссией (МЭК) и Международной морской организацией (ИМО).

В настоящее время практически все промышленно развитые страны разработали и приняли национальные системы стандартов по обеспечению пожарной безопасности. В нашей стране принята система оценки пожарной опасности веществ и материалов, регламентированная ГОСТом 12.1.044 «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Этот ГОСТ согласован с международными стандартами. В стандарте описаны основные показатели, которые определяются при общей оценке пожаровзрывоопасности вещества, указаны области применения каждого показателя и рекомендуемые методы его определения. Там же сформулированы основные условия пожарной безопасности при проектировании и эксплуатации объектов народного хозяйства.

Оценка пожарной опасности заключается в определении комплекса показателей, род и число которых зависят от агрегатного состояния вещества. При этом определяют способность вещества воспламениться,

взрываться и гореть при контакте с кислородом воздуха, водой и другими веществами.

Для оценки пожаровзрывоопасности все вещества и материалы подразделяют на группы по агрегатному состоянию: газы, жидкости и твердые. В связи со спецификой процессов горения тонко измельченных твердых веществ они выделены в самостоятельную группу пылей. Принципы разделения веществ по агрегатному состоянию следующие:

- **газы** – вещества, давление насыщенных паров которых при стандартных условиях выше 101,3 кПа;

- **жидкости** – вещества, давление насыщенных паров которых при стандартных условиях меньше 101,3 кПа. К жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых ниже 50 °С;

- **твердые** – вещества с температурой плавления или каплепадения выше 50 °С, а также вещества, не имеющие температуру плавления (например: древесина, ткани и пр.);

- **пыли** – диспергированные (измельченные) вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм.

Перечень показателей, которые характеризуют пожаровзрывоопасность веществ, приведен в табл. 12.1.

Для полной оценки пожаровзрывоопасности вещества необходимо знать его физико-химические свойства, а также поведение вещества при его производстве, применении, хранении и транспортировке. Особенно важно учитывать это при контакте исследуемого вещества с активными веществами, при длительном нагреве, облучении и других внешних воздействиях, в результате которых с течением времени могут измениться его физико-химические свойства. После этого для вещества определяются показатели пожаровзрывоопасности.

Ответственность за своевременную оценку пожаровзрывоопасности возлагается на организацию, которая разработала технологию получения и рекомендует данное вещество или материал для использования в народном хозяйстве.

Работу по оценке пожаровзрывоопасности веществ и материалов в настоящее время проводят Испытательные пожарные лаборатории (ИПЛ), которые созданы при всех Управлениях ГПС республик, краев и областей. Кроме них, допускается оценка пожаровзрывоопасности веществ и материалов по специальным лицензиям отраслевыми институтами и лабораториями, но только на стандартных экспериментальных установках.

Обязательной оценке на пожаровзрывоопасность подлежат следующие вещества и материалы:

- **индивидуальные химические вещества**, выпускаемые по стандарту или техническим условиям;
- **смеси индивидуальных химических веществ**, выпускаемые в соответствии со стандартами или техническими условиями;
- **природные, искусственные и синтетические материалы** неизвестного, неопределенного химического строения, на которые имеются утвержденные стандарты или технические условия;
- **технические промежуточные и побочные продукты, а также отходы производства**, которые выделяются и накапливаются в количествах, создающих пожарную опасность.

Таблица 12.1

Основные показатели, характеризующие пожаро- и взрывоопасность веществ и материалов

Показатели	Применяемость показателей			
	для газов	для жидкостей	для твердых веществ	для пылей
Группа горючести	+	+	+	+
Температура вспышки	–	+	–	–
Температура воспламенения	–	+	+	+
Температура самовоспламенения	+	+	+	+
Концентрационные пределы распространения пламени	+	+	–	+
Температурные пределы распространения пламени	–	+	–	–
Температура самонагревания	–	–	+	+
Температура тления	–	–	+	+
Минимальная энергия зажигания	+	+	–	+
Кислородный индекс	–	–	+	–
Нормальная скорость распространения пламени	+	+	–	–
Индекс распространения пламени	–	–	+	–
Минимальное взрывоопасное содержание кислорода	+	+	–	+
Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора	+	+	–	+
Максимальное давление взрыва	+	+	–	+
Скорость нарастания давления при взрыве	+	+	–	+

Проектировать объекты народного хозяйства можно только при наличии данных о пожаровзрывоопасности, применяемых в строительстве и обращающихся в производстве веществ и материалов.

12.2. Классификация пожаровзрывоопасных веществ

Классификация пожаровзрывоопасных веществ основана на способности к горению (горючести). По горючести их подразделяют на группы негорючих, трудногорючих и горючих.

Негорючие вещества не способны к горению в воздухе. Однако необходимо всегда учитывать, что среди них много весьма пожаровзрывоопасных. К ним относятся следующие:

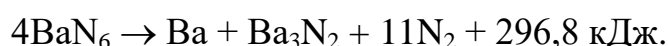
1. Окислители, например: перманганат калия KMnO_4 , хлор Cl_2 , азотная кислота HNO_3 , сжатый и жидкий кислород O_2 , перекись натрия Na_2O , перекись водорода H_2O_2 и др.

2. Вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой и друг с другом, например: карбид кальция CaC_2 и гидросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водой, разбавленные кислоты (серная, соляная и др.) с металлами и т.д.

3. Вещества, взаимодействующие с водой или между собой со взрывом, воспламенением или с выделением значительного количества теплоты, например: карбиды щелочных металлов (лития, натрия, калия и др.), негашеная известь CaO и т.д.

4. Вещества, нагревание которых в закрытых сосудах сопровождается значительным повышением давления, например: баллоны со сжатыми и сжиженными газами (сжатый азот, сернистый ангидрид, сжиженный пропан C_3H_8 , диоксид углерода CO_2 и др.); термически нестойкие вещества [карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и т.п.].

5. Вещества, способные к взрывчатому превращению без участия кислорода воздуха (взрывоопасные и взрывчатые вещества). Например, азид бария, разлагающийся со взрывом по реакции



Трудногорючими называются вещества, способные возгораться при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления.

Трудногорючие вещества неоднородны по пожаровзрывоопасности. Среди них различают следующие:

1. Вещества, которые переходят в группу горючих в условиях пожара или аварии. Следует помнить, что подобные вещества могут гореть в зоне пожара, увеличивая тем самым пожарную нагрузку помещений.

2. Трудногорючие вещества, выделяющие пары или газы, имеющие определенную область воспламенения, например: слабые водные растворы спиртов, кетонов, карбоновых кислот, аммиака и др. Пожар-

ную опасность этих веществ нужно оценивать в каждом конкретном случае индивидуально с учетом их свойств и особенностей применения.

К **группе горючих** относится большинство пожаровзрывоопасных материалов. Из них наиболее опасны легковоспламеняющиеся.

Легковоспламеняющиеся – это горючие вещества и материалы, способные воспламеняться от кратковременного (до 30 с) воздействия источника зажигания с низкой энергией (пламя спички, искра, тлеющая сигарета и т.п.). В соответствии с международной классификацией **легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ)** называются жидкости с температурой вспышки в закрытом тигле не более 61 °С или в открытом тигле не более 66 °С. Среди них к **особо опасным** относятся ЛВЖ с температурой вспышки 28 °С и ниже.

К особому классу горючих веществ относятся пирофорные и взрывчатые вещества.

Пирофорными называются горючие вещества, которые в обычных условиях хранения способны самовозгораться при контакте с кислородом воздуха. К ним относятся вещества с температурой самовоспламенения $T_{св} < 5$ °С, например: белый фосфор, фосфористый водород PH_4 , пирит FeS_2 , металлоорганические соединения и др.

Взрывчатыми называются вещества, способные к быстрому экзотермическому превращению с образованием сжатых газов (взрыв) без участия кислорода воздуха. К ним относятся взрывоопасные вещества (нитроглицерин, ацетилен и др.), боевые и промышленные взрывчатые вещества, применяемые для производства взрывных работ (порох, динамит, аммонал и многие другие).

Горючесть газов определяется косвенно:

- **горючий газ** – имеет концентрационные пределы распространения пламени в воздухе и температуру самовоспламенения;
- **трудногорючий газ** – не имеет КПР, но имеет температуру самовоспламенения (галогенуглеводороды, имеющие не менее 50 % связанного галогена, например: CH_3Br , C_2H_5Br и т.д.);
- **негорючий газ** – не имеет КПР и температуры самовоспламенения.

12.3. Условия пожаровзрывобезопасности при использовании веществ и материалов

Перечисленные в табл. 12.1 показатели пожаровзрывоопасности в той или иной мере зависят от параметров состояния системы, в которой находятся вещества. Даже такое фундаментальное свойство, как горючесть, зависит от температуры, давления и концентрации окислителя

в среде, от размера и формы образца, скорости движения среды, направления распространения пламени и других факторов.

Вещество, негорючее в одних условиях, может оказаться трудногорючим в других и даже горючим в третьих. Значения параметров состояния, при которых вещество становится горючим, называются пожароопасными.

Сказанное относится и к другим показателям пожаровзрывоопасности. Поэтому при их определении необходимо точно соблюдать условия, методику испытаний и рассчитывать коэффициенты безопасности по ГОСТ 12.1.044.

Основные пожаровзрывобезопасные значения параметров состояния веществ и материалов проистекают из их показателей пожарной опасности.

Температура вспышки является экспресс параметром для ориентировочной оценки температурных условий, при которых горючее вещество становится пожароопасным в закрытом сосуде или при разливе. Допустимо-безопасной для жидкости принимается температура

$$t_{\text{без}} < t_{\text{всп(зт)}} - 35^{\circ}\text{C}.$$

Температура самовоспламенения применяется для оценки безопасной температуры нагрева неизолированных поверхностей оборудования, при разработке мер пожарной безопасности для технологических процессов, при определении группы взрывоопасной смеси по ГОСТ 12.1.011 «Смеси взрывоопасные. Классификация».

Безопасная температура нагрева неизолированных поверхностей технологического, электро- или другого оборудования должна быть меньше температуры самовоспламенения на 20 %:

$$t_{\text{без}} < 0,8 \cdot t_{\text{св}}.$$

Область воспламенения – область концентраций данного вещества между НКПР и ВКПР. Значениями КПР пользуются при расчете взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей внутри технологического оборудования, трубопроводов, при проектировании вентиляционных систем, а также при расчетах предельно допустимых, взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей в воздухе рабочей зоны с потенциальными источниками зажигания в соответствии с ГОСТ 12.1.010–76 «Взрывобезопасность. Общие требования».

Согласно ГОСТ 12.1.044 взрывобезопасными будут концентрации горючего вещества

$$\varphi_{\text{без}} \leq \varphi_{\text{н}} \text{ и } \varphi_{\text{без}} \geq \varphi_{\text{в}}.$$

К взрывобезопасным можно отнести также концентрации вещества, рассчитанные по формуле

$$\Phi_{\text{без}} = \Phi_{\text{н}} / K_{\text{без}},$$

где коэффициент безопасности $K_{\text{без}}$ рассчитывается по ГОСТ 12.1.044 или принимается по нормативным документам.

Однородная газовая смесь

- без источника зажигания (газовая фаза в закрытых технологических аппаратах без продувки их воздухом, азотом и др. газами), $K_{\text{без}} = 2$;
- с источником зажигания (закрытые технологические аппараты), $K_{\text{без}} = 4$.

Неоднородная газовая смесь

- без источника зажигания (газовая фаза в продуваемых воздухом, азотом или другими газами закрытых технологических аппаратах; газовая фаза в открытых технологических аппаратах; воздушная среда цехов, взрывоопасных по газу или пару), $K_{\text{без}} = 10$;
- с источниками зажигания (воздушная среда производственных помещений и открытых технологических аппаратов), $K_{\text{без}} = 20$.

Взрывобезопасность среды можно обеспечить, не только изменяя концентрацию горючего или окислителя, но и добавляя определенное количество флегматизатора. Следует отметить, что обеспечение взрывобезопасности внутри аппаратуры при нормальном технологическом режиме не дает оснований считать данное оборудование взрывобезопасным.

Температурные пределы распространения пламени (воспламенения) применяются при расчете пожаровзрывобезопасных температурных режимов работы технологического оборудования (включаются в стандарты и технические условия на горючие жидкости), при оценке пожарной опасности оборудования и технологических процессов, аварийных ситуаций, связанных с разливом горючих жидкостей и для расчета КПП. За безопасную температуру нагрева жидкости принимается температура, равная

$$t_{\text{без}} \leq \text{НТПР} - 15^\circ\text{C} \text{ и } t_{\text{без}} \geq \text{ВТПР} + 15^\circ\text{C}.$$

Температура тления применяется при экспертизах пожаров, при выборе взрывозащищенного электрооборудования и в ряде других случаев. Безопасной принимается температура нагрева вещества, равная

$$t_{\text{без}} \leq 0,8 t_{\text{тл}}.$$

Условия теплового самовозгорания применяются при выборе безопасных условий переработки, транспортировки и хранения само-

возгорающихся веществ. Безопасной принимается температура вещества, равная

$$t_{\text{без}} < 0,8 t_c.$$

Минимальная энергия зажигания применяется при выборе пожаровзрывобезопасных условий переработки горючих веществ и электростатической искробезопасности технологических процессов. Безопасными считаются источники зажигания с энергией

$$W_{\text{без}} < 0,4 W_{\text{min}}, \text{ мДж.}$$

Критический гасящий диаметр применяется при конструировании огнепреградителей. Его эквивалент для плоских щелей – **безопасный минимальный экспериментальный зазор (БЭМЗ)** – применяется при конструировании взрывонепроницаемых оболочек для электрооборудования, для определения категории взрывоопасной смеси газов и паров по ГОСТ 12.1.011:

Категория взрывоопасной смеси	БЭМЗ, мм
1	1,0
11А	0,9
11В	0,5–0,9
11С	0,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии рассмотрены физические и химические основы процессов горения и взрыва, а также виды горения и механизмы возникновения и распространения пламени; раскрыта сущность показателей пожаровзрывоопасности веществ; изложены тепловая и цепная теории самовоспламенения и взрыва, теории распространения и прекращения горения, теория детонации. Данные процессы рассматриваются в зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси. Теоретический материал, представленный в пособии, позволяет рассчитать количество и состав продуктов горения. Для обстоятельного анализа процесса горения рассматривается теория теплообмена, с помощью которой можно определять такие важные характеристики как теплота горения, температура горения и т.д. В рамках изучения вопросов пожаровзрывоопасности рассматривается теория теплового самовозгорания веществ и материалов. В практической деятельности имеют место различные режимы горения, и при определенных условиях в замкнутых объемах возможно горение в режиме взрыва. Показатели пожаровзрывоопасности горючих систем применяются при инженерных расчетах технологических аппаратов и трубопроводов, предохранительных устройств, разработке других мероприятий по пожаровзрывобезопасности. Наряду с рассмотрением условий возникновения горения, в пособии рассматриваются вопросы предотвращения и прекращения процессов горения. Учебное пособие поможет творчески изучать вопросы возникновения и распространения горения и выбирать способы профилактики, локализации и ликвидации аварий на различных объектах, окажет помощь обучающимся в подготовке выпускных работ, применении и разработки новых способов и технических решений при последующей практической и научной деятельности.

ГЛОССАРИЙ

Безопасный экспериментальный максимальный зазор (БЭМЗ) – наибольший зазор между фланцами, при котором взрыв из оболочки не передается в окружающую среду.

Бризантное действие взрыва – действие, которое оказывают продукты взрыва на расстоянии, соизмеримом с размерами заряда ВВ (ближние формы работы взрыва).

Бризантность взрывчатых веществ – способность ВВ к местному разрушительному действию в результате резкого воздействия продуктов взрыва на окружающую среду. Бризантность проявляется в непосредственной близости от поверхности заряда ВВ.

Взрыв – быстрое (10^{-5} секунды) выделение энергии в ограниченном объеме, связанное с резким изменением состояния вещества, сопровождаемое нарушением механического равновесия с внешней средой, быстрым расширением вещества, резким повышением давления, образованием взрывных и ударных волн.

Взрывная волна – движение окружающей среды, порожденное взрывом.

Взрывчатые вещества (ВВ) – индивидуальные химические соединения или их смеси, способные после инициирующего импульса к взрыву за счет химических реакций.

Гомотермальный слой – слой горячей жидкости определенной толщины, температура которого одинакова во всех его точках.

Горение – быстропротекающий (секунды или доли секунд), окислительно-восстановительный, экзотермический, самоподдерживающийся процесс, часто сопровождающийся образованием пламени.

Горение гомогенное – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии.

Горение гетерогенное – процесс взаимодействия горючего и окислителя, находящихся в различных агрегатных состояниях, горение происходит на поверхности раздела фаз (твердое тело–газ, жидкость–газ).

Горение полное – процесс, при котором продукты горения не способны к дальнейшему окислению.

Горение неполное – процесс, при котором продукты горения способны к дальнейшему окислению.

Горение стационарное – процесс, при котором равны скорости теплоприхода из зоны химической реакции и теплорасхода на подготовку к горению нового объема вещества.

Горение кинетическое – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются скоростью химического взаимодействия молекул окислителя и горючего вещества.

Горение диффузионное – процесс, при котором общая скорость горения и все его характеристики определяются скоростью диффузии молекул.

Горение ламинарное – процесс, при котором массообмен и перенос происходят путем молекулярной диффузии. При этом наблюдается спокойное, безвихревое пламя устойчивой геометрической формы.

Горение турбулентное – процесс, при котором массообмен и перенос осуществляются не только за счет молекулярной, но и турбулентной диффузии в результате макроскопического вихревого движения газовых слоев горючей смеси.

Горючие (сгораемые) вещества – вещества, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Детонация – волновой процесс распространения по веществу зоны экзотермической реакции с постоянной сверхзвуковой скоростью. Детонация – комплекс ударной волны и следующей за ее фронтом зоны химической реакции.

Зажигание – процесс воспламенения горючей смеси в результате нагревания источником зажигания малой (точечной) части объема холодной горючей смеси.

Заряд взрывчатого вещества – порция взрывчатого вещества, предназначенная для взрыва.

Йодное число – количество йода (в граммах), вступившего в химическую реакцию со 100 граммами вещества.

Источник зажигания – средство энергетического воздействия, инициирующее процесс горения.

Кислородный индекс воспламеняемости – минимальное содержание кислорода в азотно-кислородной смеси (в % об.), при котором еще возможно пламенное горение полимера.

Конвекция – вид теплообмена, при котором тепло передается за счет перемешивания слоев, вызванного подъемной (выталкивающей) силой.

Коэффициент избытка воздуха – отношение объема воздуха, практически расходуемого на горение, к теоретическому объему, необходимому для полного сгорания.

Критический диаметр детонации ВВ – минимальный диаметр цилиндрического заряда ВВ, способного детонировать при любой длине заряда.

Максимальное давление взрыва – наибольшее избыточное давление, возникающее при дефлаграционном сгорании газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде при начальном давлении смеси 101,3 кПа.

Минимальная энергия зажигания E_{\min} – наименьшее значение электрического разряда, способного воспламенить наиболее легковоспламеняющуюся смесь горючего газа, пара или пыли с **воздухом**.

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора – наименьшая концентрация флегматизатора в смеси горючего с окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислителя.

Негорючие (несгораемые) вещества – вещества, не способные к горению в воздухе.

Нормальное (дефлаграционное) горение – дозвуковой процесс распространения горения по однородной горючей смеси, при котором движение фронта пламени происходит по диффузионно-тепловому механизму вследствие послойного разогрева смеси от продуктов горения.

Нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) – соответственно минимальное и максимальное содержание горючего вещества в однородной смеси с окислительной средой, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания.

Нижний (НТПР) и верхний (ВТПР) температурные пределы распространения пламени – температуры жидкости, при которых концентрация паров над ее поверхностью равна соответственно нижнему и верхнему концентрационному пределу.

Область распространения пламени или область воспламенения – область концентраций горючего, заключенная между концентрационными пределами воспламенения.

Огнепреградитель – устройство, основанное на явлении гашения пламени в узких каналах.

Пламя – излучающий свет (т.е. видимый) газовый объем, в котором происходит реакция горения.

Пожарная опасность – возможность возникновения и быстрого развития пожара, заключенная в веществе или процессе.

Показатель токсичности продуктов горения – отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении материала газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных.

Предел безопасности ВВ (нижний предел чувствительности к механическому или электрическому импульсу) – максимальная вы-

сота падения груза или максимальная энергия источника зажигания, при которой все испытания ВВ еще дают 100%-й отказ на взрыв.

Предел безотказности ВВ (верхний предел чувствительности к механическому или электрическому импульсу) – минимальная высота падения груза или минимальная энергия источника зажигания, при которой все испытания ВВ еще дают 100%-й взрыв.

Пыли – дисперсная система, в которой твердые вещества или материалы, диспергированы до частиц размером 850 мкм (0,85 мм).

Самовоспламенение – явление резкого увеличения скорости экзотермических объемных реакций окисления, приводящее к возникновению горения и /или взрыва.

Скорость выгорания – количество жидкости, выгорающей с единицы площади ее поверхности в единицу времени.

Скорость выгорания линейная – высота слоя жидкости, которая выгорает в единицу времени.

Скорость распространения пламени нормальная – минимальная скорость, с которой пламя может распространяться в горючей среде по нормали к своему фронту.

Скорость пламени видимая – наблюдаемая в реальных условиях скорость распространения фронта пламени относительно неподвижных предметов (стенки трубы, сосуда и т.п.).

Скорость нарастания давления при взрыве – это производная давления взрыва по времени на восходящем участке зависимости давления взрыва газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде от времени.

Теплопроводность – вид теплообмена, при котором тепло передается за счет механических колебаний молекул (атомов) и взаимодействия свободных электронов.

Тепловое излучение – вид теплообмена, при котором перенос энергии осуществляется посредством электромагнитных волн (от 0,4 до 100 мкм). В отличие от теплопроводности и конвекции лучистый теплообмен не требует наличия промежуточной среды между источником и приемником тепла.

Теплота сгорания низшая – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании единицы массы вещества с образованием воды в парообразном состоянии.

Теплота сгорания высшая – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании единицы массы вещества с образованием воды в жидком состоянии.

Температура горения – максимальная температура, до которой нагреваются продукты горения.

Температура горения теоретическая – температура, при которой выделившаяся теплота горения смеси стехиометрического состава расходуется на нагрев и диссоциацию продуктов горения.

Температура горения калориметрическая – температура, которая достигается при горении стехиометрической горючей смеси, с начальной температурой 273 К и при отсутствии потерь в окружающую среду.

Температура горения адиабатическая – температура полного сгорания смесей любого состава при отсутствии тепловых потерь в окружающую среду.

Температура горения действительная – температура горения, достигаемая в условиях реального пожара.

Тление – беспламенное горение.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура окружающей среды, при которой в условиях специальных испытаний наблюдается самовоспламенение вещества.

Температура зажигания – минимальная температура источника зажигания, выше которой всегда происходит воспламенение от него горючей смеси.

Температура вспышки – наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает.

Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие газы и пары с такой скоростью, что при воздействии источника зажигания наблюдается воспламенение жидкости и ее устойчивое горение.

Трудногорючие (трудногораемые) вещества – вещества, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления.

Ударная волна – узкая переходная область, отделяющая объем сжатого газа от несжатого, в которой происходит резкое увеличение плотности, давления и скорости вещества. Распространяется со сверхзвуковой скоростью.

Удельный теоретический объем воздуха – минимальный объем воздуха, необходимый для полного сгорания единицы массы (или одного киломоля) горючего вещества при нормальных условиях ($T^0 = 273,15$ К; $P^0 = 1 \cdot 10^5$ Па).

Удельный тротиловый эквивалент ВВ (ТНТ-эквивалент) – величина, показывающая, во сколько раз мощность взрыва 1 кг данного ВВ отличается от мощности взрыва 1 кг тротила.

Удельная теплота горения – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы массы или объема горючего вещества.

Фронт пламени – наиболее высокотемпературная часть пламени.

Фугасность (работоспособность) ВВ – полная удельная работа взрыва, создаваемого зарядом данного ВВ.

Фугасное действие взрыва (работоспособность взрыва) – действие взрыва на расстоянии, существенно превышающем размеры заряда ВВ. Проявляется в совершении работы разрушения или перемещения среды продуктами взрыва в процессе их расширения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баратов А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003.
2. Физика взрыва: в 2 т / под ред. Л.П. Орленко. – М.: Физматлит, 2004.
3. Драйздел Д. Введение в динамику пожаров / пер. с англ. К.Г. Бомштейна; под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990.
4. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.С. Саушев. – М.: ВИПТШ МВД СССР, 1975.
5. Зельдович Я.Б. Теория детонации / Я.Б. Зельдович, А.С. Компанец. – М., 1955.
6. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. – М.: Физматлит, 2003.
7. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. – М.: Химия, 1981.
8. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. издание / А.Н. Баратов и др. – М.: Химия, 1990.
9. Фристром Р.М. Структура пламени / Р.М. Фристром, А.А. Вестенберг. – М.: Металлургия, 1969.
10. Андреев К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. – М., 1960.
11. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: МГУ, 1957.
12. Иост В. Взрывы и горение в газах. – М.: Госхимиздат, 1952.
13. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978.
14. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979.
15. Взрывные явления. Оценка и последствия: в 2 кн.; пер. с англ. / У. Бейкер, П. Кокс, П. Уэстрайн и др. – М.: Мир, 1986.
16. Мальцев В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я. Кашпаров. – М.: Химия, 1977.
17. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. – Новосибирск: Изд-во Ин-та гидродинамики СО РАН, 2003.
18. Ударные и детонационные волны. Методы исследования / И.Ф. Кобылкин, В.В. Селиванов, В.С. Соловьев, Н.Н. Сысоев – М.: Физматлит, 2004.

19. Кукин П.П. Теория горения и взрыва / П.П. Кукин, В.В. Юшин, С.Г. Емельянов. – Москва: Юрайт, 2017. – 436 с.
20. Тотая А.В. Теория горения и взрыва: учебник и практикум / под ред. А.В. Тотая, О.Г. Казакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Юрайт, 2013. – 296 с.
21. Теория горения и взрыва. Поражающие факторы действия взрыва. Лабораторный практикум / Б.В. Эквист, В.А. Белин, М.Г. Горбонос и др. – М.: Издательский дом МИСИС, 2018. – 26 с.
22. Эквист Б.В. Теория горения и взрыва / Б.В. Эквист. – М.: Издательский дом МИСИС, 2018. – 180 с.
23. Адамян В.Л. Теория горения и взрыва / В.Л. Адамян. – М.: Изд-во Лань, 2018. – 116 с.
24. Лопанов А.Н. Физико-химические основы теории горения и взрыва: учебное пособие / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 149 с.
25. Девисилов В.А. Теория горения и взрыва / В.А. Девисилов, Т.И. Дроздова, А.И. Скушникова. – М.: Инфра-М., 2015. – 262 с.
26. Теория горения и взрыва: учебное пособие / А.С. Голик, Ю.И. Иванов, В.А. Зубарева и др.; под ред. А.С. Голика; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. – Кемерово, 2011. – 121 с.

Учебное пособие

СЕЧИН Александр Иванович
ПЕРМИНОВ Валерий Афанасьевич
НАЗАРЕНКО Ольга Брониславовна
СЕЧИН Андрей Александрович
АМЕЛЬКОВИЧ Юлия Александровна
ЗАДОРЖНАЯ Татьяна Анатольевна

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Учебное пособие

Корректурa *И.О. Фамилия*
Компьютерная верстка *И.О. Фамилия*
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати 00.00.2018. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 0,00. Уч.-изд. л. 0,00
Заказ 000-18. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ