

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk Polytechnic University

- Теория горения и взрыва

Профессор каф. ЭБЖ, д.ф.-м.н.
В.А.Перминов

Лекция 1. Общая характеристика процесса горения

- Цель курса ТГВ – изучить научные, теоретические **основы** процессов воспламенения, горения и взрыва веществ и методов подавления взрывов и тушения пожаров.

Знание теоретических основ возникновения и протекания процессов воспламенения, горения и взрыва позволяет:

- во-первых, прогнозировать вероятность возникновения пожара и взрыва в конкретных производственных условиях или ЧС;
- во-вторых, определять пожаро- и взрывоопасность веществ, технологических процессов и промышленных производств;
- в-третьих, применять правильные меры, методы и средства защиты от взрывов и тушения пожаров.

Основные определения и понятия

- **Горением** называется быстро протекающая химическая реакция, которая сопровождается выделением тепла и свечением (пламенем).
- **Пламя** – это светящиеся продукты горения.

Для возникновения горения необходимы:

- Наличие горючей смеси;
- Инициация реакции между горючим и окислителем.

Основные факторы для возникновения реакции горения:

- Нагрев горючей смеси до температуры самовоспламенения;
- Воздействие внешнего источника зажигания.

Горючее вещество

- **Горючее вещество** – это вещество способное к горению.
- **Горючесть** – способность вещества или материала к распространению пламенного горения или тления.

Материалы подразделяются:

- Негорючие(не горят на воздухе);
- Трудногорючие(загораются на воздухе от источника зажигания, но не способны самостоятельно гореть: полихлорвинил, древесина)
- Горючие вещества(древесина, уголь, нефть и др.)

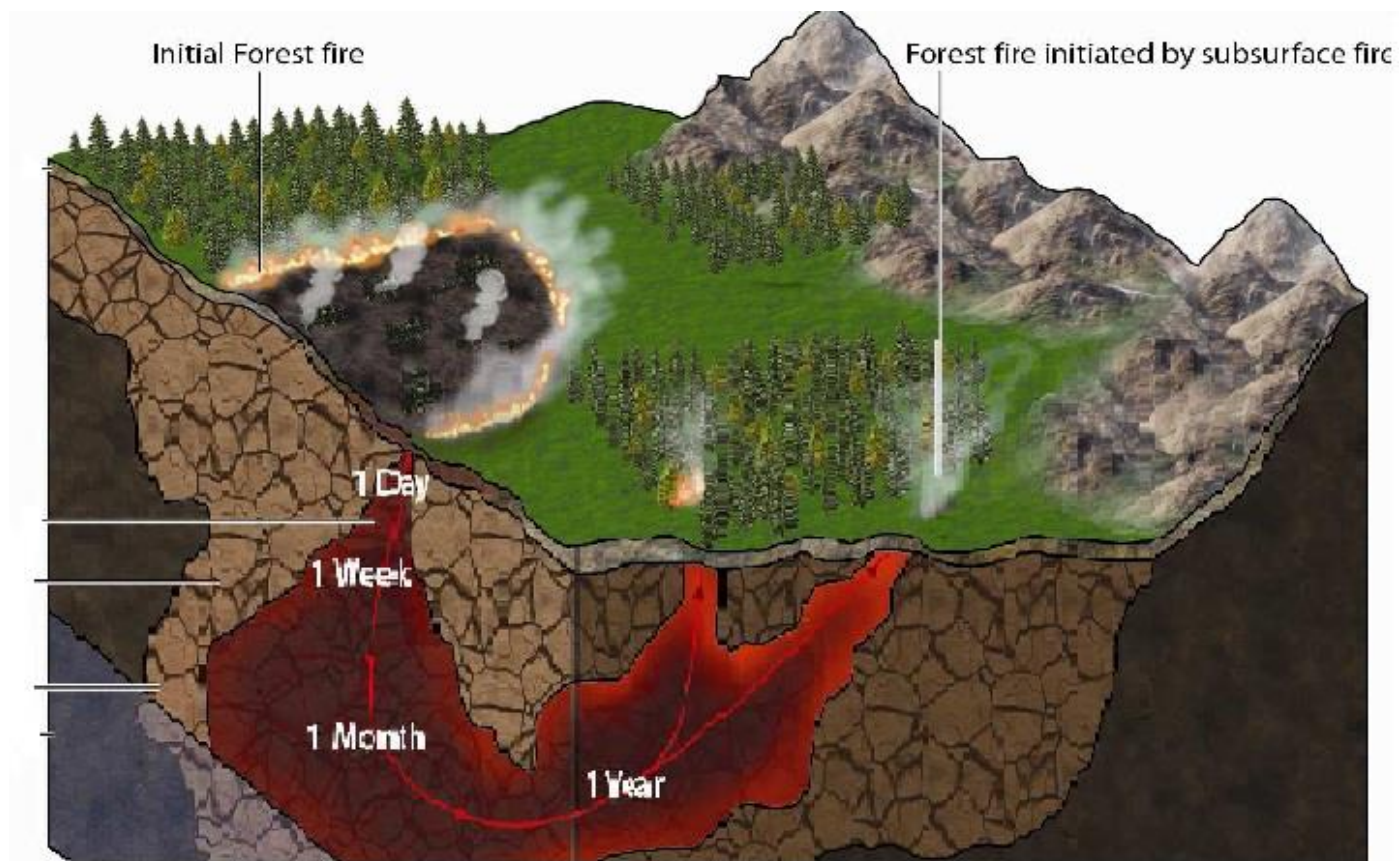
- **Пожаром** называется неконтролируемое горение вне специального очага, наносящее материальный ущерб.
- **Взрыв** – это крайне быстрое химическое или физическое превращение вещества, сопровождающееся выделением большого количества газов, тепловой энергии и, как следствие, резким повышением давления и возникновением ударной (взрывной) волны, что приводит в итоге к пожарам, разрушениям и травмам людей.

Исходя из процессов, которые вызывают взрыв различают:

- физический,
- химический,
- ядерный взрывы.



Торфяной пожар



Воздействие лесных пожаров на здания и сооружения



Огненный шторм



Огненный шар



- **Физический взрыв** происходит при быстром переходе вещества из одного состояния в другое.
- **Химический взрыв** – это химическое превращение веществ при горении, когда в закрытых аппаратах или помещениях воспламеняется смесь горючего вещества и окислителя. Чаще всего окислителем служит кислород воздуха.
- **Ядерный взрыв** – это мгновенное высвобождение атомной энергии радиоактивных веществ.

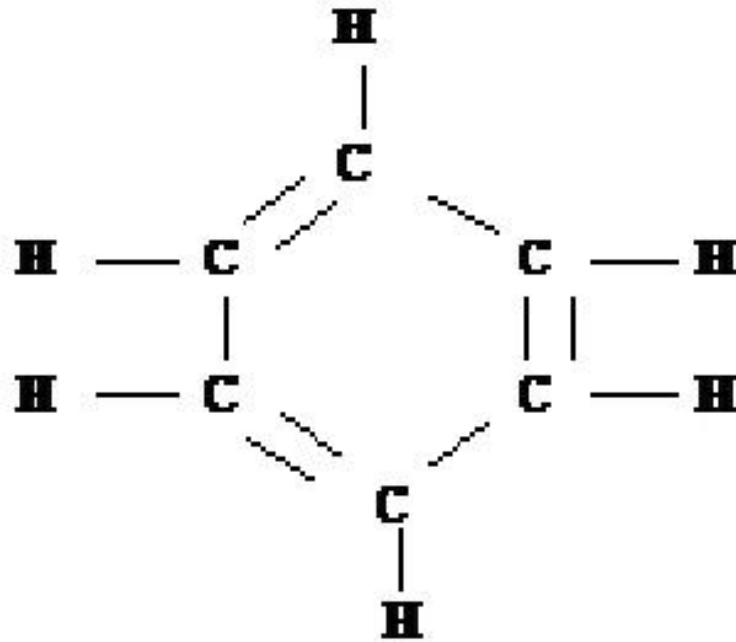
Сущность теории объясняется чаще всего с помощью **моделей**.

Модели бывают **физические, химические и математические**.

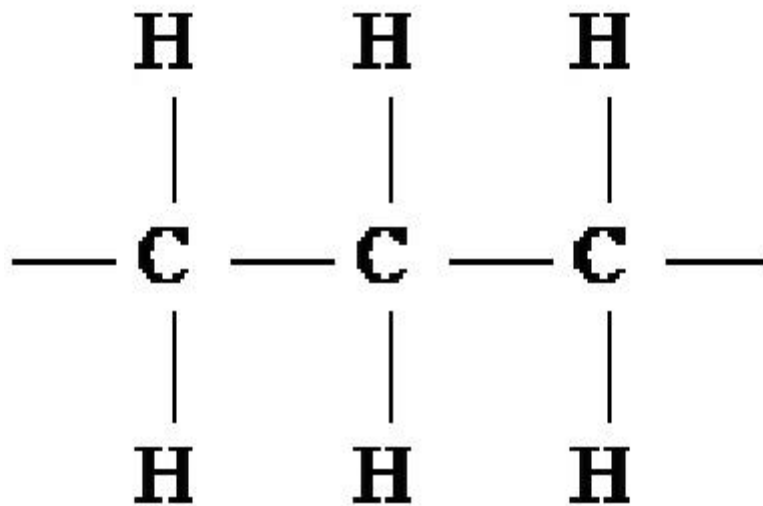
- **Физические модели**, например, объясняют строение кристаллических решеток, или молекул с помощью шаров.

- **Химические модели**, например, объясняют состав и взаимосвязь молекул с помощью химических формул:
- Вода: H_2O , или H-O-H , но не H-H-O ;
- Перекись водорода: H_2O_2 , или H-O-O-H

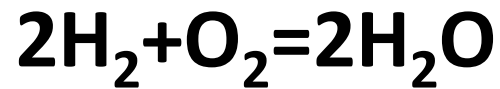
Бензол: C_6H_6



Полиэтилен: $n(\text{CH}_2)$



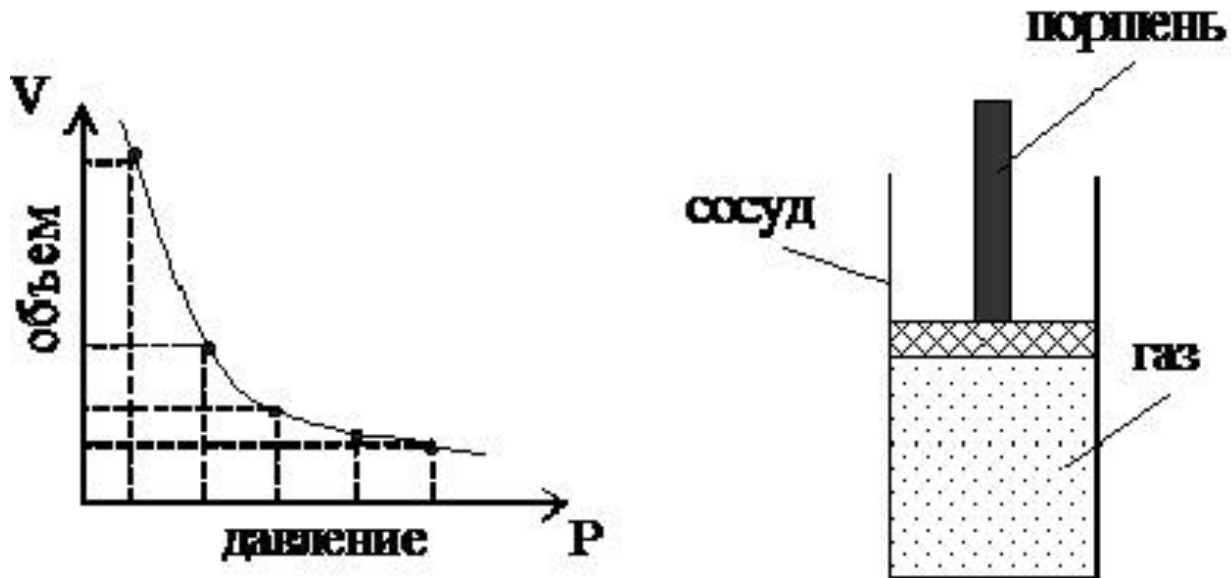
- Другой пример: химическая модель горения водорода в виде химических уравнений:



Математические модели

Пример. Зависимость изменения давления газа от его объема в замкнутом сосуде ($T = \text{const}$).

После математической обработки получаем закон Бойля-Мариотта: $PV = \text{const}$



Лекция 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ

Свойство газов.

Основное уравнение кинетической теории газов

$$pV = \frac{2}{3} W_K = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^n \frac{m_i v_i^2}{2}$$

где:

W_K – суммарная кинетическая энергия поступательного движения n молекул газа, находящегося в объеме V ;

m_i, v_i – масса и скорость движения i -той молекулы

Теплопроводность возникает в веществе при наличии градиента температур:

$$dQ = k \frac{dT}{dx} \cdot dS \cdot dt$$

где:

dQ – количество теплоты переносимой за время dt через поверхность dS по направлению нормали X к этой поверхности в сторону убывания температуры

$$k = \frac{1}{3} u \lambda \rho C_V$$

Согласно кинетической теории газов размерность k
Дж/(см·сек·град),

где:

u – средняя скорость теплового движения молекул;

λ - средняя длина свободного пробега молекул;

ρ - плотность газа;

C_V – удельная теплоемкость газа при постоянном
объеме.

- **Диффузией** называется процесс установления внутри фаз какой-то системы равномерного распределения концентрации газа.

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы.

В гомогенной системе нет поверхностей раздела фаз (например, газовая фаза, раствор, твердая фаза), т.е. фаза находится в одном агрегатном состоянии.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется **гетерогенной**.

В двухкомпонентной системе явление диффузии описывается законом Фика:

$$dM = -d \frac{d\rho}{dx} dS d\tau$$

где: dM – масса первого компонента, которая переносится за время $d\tau$ через площадь dS в направлении нормали X к этой площадке в сторону убывания плотности первого компонента;
 $d\rho/dx$ – градиент плотности;
 d – коэффициент диффузии:

$$d = \frac{1}{3} v \lambda$$

- **Теплоемкостью** называется количество тепла, необходимое для повышения температуры вещества на один градус

размерность Дж/(г·К)

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

C_p – теплоемкость при $P=\text{const}$ и

C_v – теплоемкость при $V=\text{const}$, которые объединяются соотношением: $C_p=C_v+R$,

- где: R – универсальная газовая постоянная, равная работе, совершаемой 1 молем идеального газа при изобарном нагреве $P=\text{const}$ на 1 градус:
- $R=8.31$ Дж/кмоль К.

- Кроме закона Бойля-Мариотта это следующие законы:
- 1. Закон Авогадро: Равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.
- 2. Закон Гей-Люссака: при $P = \text{const}$ объем массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

3. Закон Шарля: при $V = \text{const}$ давление данной массы газа прямо пропорционально его абсолютной температуре.

4. Уравнение состояния идеального газа для 1 моля газа.

5. Уравнение Менделеева-Клайперона для произвольной массы газа (M)

- Связь ТГВ с рассмотренными законами и свойствами газов можно показать на следующих примерах.
- 1. Горение представляет собой комплекс взаимосвязанных физических и химических процессов:
- Важнейшими из них при горении являются тепло- и массоперенос.
- Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага (фронта) пламени перемещаться по горючей смеси путем теплопроводности и диффузии активных частиц из зоны горения в свежую смесь

- 2. Теплоемкость учитывается в термодинамических расчетах горения и выборе огнетушащих средств. Этот параметр относится как к физике, так и к термохимии, т.к. горение – это химическая реакция. Зависимость теплоемкости от температуры веществ выражается уравнением:

- $$C_p = a + bT + cT^2,$$

- 3. R входит во все уравнения ТГВ.
- 4. Диффузия объясняет возникновение и протекание так называемого диффузионного горения.
- 5. На базе основных законов идеальных газов выведены постулаты теории горения и самовоспламенения.
- 6. Законы идеальных газов являются основой расчетов давления, объема, температуры в процессах горения и взрыва.

Свойства газовых смесей.

1. Весовая концентрация C_i i -го газа,
входящего в состав смеси, – это отношение
его массы M_i к массе всей смеси:

$$C_i = M_i / M$$

где: N – количество газов

2. Молярная концентрация (x_i) i -го газа называется отношением числа молей этого газа к числу молей всех газов в смеси:

$$x_i = \frac{M_i / \mu_i}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i}}$$

3. Парциальные давление и объем.

Если имеется смесь газов, то **парциальным давлением** P_i i – го газа называется давление, при котором находился бы этот газ, если бы из смеси были удалены остальные газы, а объем и температура остались прежними

$$P_i = \frac{M_i}{\mu_i} \cdot \frac{RT}{V}$$

где: T и V – температура и объем смеси.

Парциальным объемом V_i i -го газа в смеси называется тот объем, который имел бы этот газ, а все остальные удалены:

при P и $T = \text{const.}$
$$V_i = \frac{M_i}{\mu_i} \cdot \frac{RT}{P}$$

По закону Амаго: объем смеси идеальных газов равен сумме их парциальных объемов.

Парциальный объем газа V_i равен произведению объема смеси на молекулярную концентрацию газа: $V_i = x_i V$

•

*Лекция 3. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ГОРЕНИЯ.*

Химизм реакций горения

- **Горючими веществами** могут быть и газы, и жидкости, и твердые тела. Это H_2 , CO, сера, фосфор, металлы, C_mH_n (углеводороды в виде газов, жидкостей и твердых веществ, т.е. органические вещества. Природными углеводородами, например, являются природный газ, нефть, уголь).

- **Окислителями** служат: кислород, озон, галогены (F, Cl, Br, J), закись азота (NO_2), аммиачная селитра (NH_4NO_3) и др. У металлов окислителями могут быть также CO_2 , H_2O , N_2 .
- В некоторых случаях горение возникает при реакциях разложения веществ, полученных в эндотермических процессах. Например, при распаде ацетилена:
- $\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + \text{H}_2$.

- **Экзотермические** реакции – это реакции, проходящие с выделением тепла.
- **Эндотермические** реакции – это реакции, проходящие с поглощением тепла.

- Например:
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$ – экзотермическая реакция,
- $2\text{H}_2\text{O} + Q = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ – эндотермическая реакция,
- где: Q – тепловая энергия.

- В химических реакциях по закону сохранения масс вес веществ до реакции равен весу веществ, образованных после реакции. При уравнивании химических уравнений получают **стехиометрические** составы.

- Например, в реакции
- $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- имеем 1 моль CH_4 + 2 моля O_2 = 1 моль CO_2 + 2 моля H_2O .
- Количество молей перед формулами веществ называется стехиометрическими коэффициентами.

- Учитывая понятия «молярный объем», «молярная концентрация», «парциальное давление», получаем, что для полного реагирования метана надо смешать 1 моль CH_4 с 2 молями O_2 , или $1/3 = 33,3\%$ CH_4 и $2/3 = 66,7\%$ O_2 . Такой состав и называется **стехиометрическим.**

- Если рассмотреть горение CH_4 в воздухе, т.е. в смеси 21% O_2 +79% N_2 или O_2 +79/21 N_2 или O_2 +3,76 N_2 , то реакция запишется так:
- $\text{CH}_4+2\text{O}_2+2\cdot 3,76\text{N}_2=\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}+2\cdot 3,76\text{N}_2$.
- 1 моль CH_4 +2 моля O_2 +7,52 моля N_2 = 10,52 моля смеси O_2 , N_2 и CH_4 .

- Тогда стехиометрический состав смеси будет:
- $(1/10,52) * 100\% = 9,5\% \text{ CH}_4$;
 $(2/10,52) * 100\% = 19,0\% \text{ O}_2$;
- $(7,52/10,52) * 100\% = 71,5\% \text{ N}_2$.

Теплосодержание веществ.

Приведем пример более простой реакции:

- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$
- Значит энергетический уровень стехиометрической смеси водорода с кислородом был выше, чем у продукта реакции H_2O и «лишняя» энергия высвободилась из вещества.

При обратной реакции электролиза воды, т.е. разложения воды с помощью электрической энергии, происходит перераспределение атомов в молекуле воды с образованием водорода и кислорода. При этом теплосодержание H_2 и O_2 повышается

- Таким образом, каждое вещество при его образовании получает или отдаст определенную энергию, и мера тепловой энергии, накапливаемой веществом при его образовании, называется **теплосодержанием, или энтальпией.**

- В отличие от химии, в химической термодинамике теплота образования вещества обозначается не символом Q , а символом ΔH со знаком (+), если теплота поглощается химическим соединением, и со знаком (-), если теплота выделяется при реакции, то есть «уходит» из системы.

Стандартная теплота образования 1 моля
вещества при давлении 101,3 кПа и
температуре 298 К обозначается ΔH_{298}^0

- В справочниках даны теплоты образования соединений из простых веществ.
- Например: ΔH_{298}^0
- у $\text{CO}_2 = - 393,5$ кДж/моль
- и у $\text{H}_2\text{O}^{\text{газ}} = - 241,8$ кДж/моль

- Но у веществ, образующихся при эндотермических процессах, например, ацетилена $\text{C}_2\text{H}_2 = +226,8$ кДж/моль, при образовании атома водорода H^+ по реакции $\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{H}^+ \Delta H_{298}^0 = +217,9$ кДж/моль.

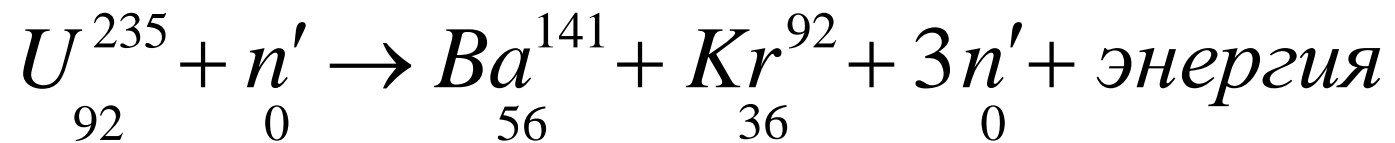
- Для чистых веществ, состоящих из одного химического элемента в устойчивой форме (H_2 , O_2 , C, Na и др.) ΔH условно принята равной нулю.
- Теплосодержание можно назвать химической энергией, так как его величина тесно связана с химическим составом вещества.

- При химических реакциях изменяются только молекулы. Атомы остаются неизменными.
- **Энергия молекулы** – это энергия связи ее атомов, накопленная в молекуле. Она определяется силами притяжения атомов друг к другу. Кроме того, существует потенциальная энергия притяжения молекул друг к другу. В газах она мала, в жидкостях больше и еще больше в твердых телах.

- Сумма этих форм молекулярной энергии и составляет теплосодержание молекулы.
- Если просуммировать теплосодержание $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул вещества, то получим молярное теплосодержание этого вещества.

- ΔH химического элемента, то есть энергия его образования, связана с внутриядерными процессами. Ядерная энергия связана с силами взаимодействия внутриядерных частиц и превращением одного химического элемента в другой при ядерных реакциях.

Например, реакция распада урана:
или проще:



где: n'_0 – нейтронная частица с
массой 1 и нулевым зарядом.

- Уран захватывает нейтрон, в результате чего расщепляется (распадается) на два новых элемента – барий и криптон – с образованием 3^x нейтронов, и выделяется ядерная энергия.

- Следует сказать, что с ядерными реакциями связаны в миллионы раз большие изменения энергии, чем при химических реакциях. Так, энергия распада урана составляет $4,5 \cdot 10^9$ ккал/моль·урана. Это в 10 млн. раз больше, чем при сгорании одного моля угля.

- В химических реакциях атомы не изменяются, а изменяются молекулы. Поэтому энергия образования атомов химиками не учитывается, и ΔH одноэлементных газовых молекул и атомов чистых веществ принята равной нулю.
- Приведенная реакция распада урана – это классический пример цепной реакции.

Тепловой эффект реакции.

- То, что в каждом индивидуальном веществе заключено определенное количество энергии, служит объяснением тепловых эффектов химических реакций.
- По закону Гесса: Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы начальных и конечных продуктов и не зависит от числа промежуточных реакций перехода от одного состояния к другому

- **Следствие 1** этого закона: Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов при формулах этих веществ в уравнении реакции

$$\Delta H_{298(p-u)}^0 = \sum \Delta H_{298(прод)}^0 - \sum \Delta H_{298(исх.в-в)}^0$$

- ;
- ;
- .
- Например, в реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} \pm \Delta H$.

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2) = 0 \quad \Delta H_{298}^0(\text{O}_2) = 0 \quad \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -291 \text{ кДж / моль}$$

$$\Delta H_{298(p-u)}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - [2\Delta H_{298}^0(\text{H}_2) + \Delta H_{298}^0(\text{O}_2)] =$$

$$= 2 \cdot (-291) - (0 + 0) = -582 \text{ кДж / моль}$$

- Каждый атом обладает энергией, часть которой связана с электронами, а часть – с ядром. Электроны обладают кинетической энергией вращения вокруг ядра и потенциальной электрической энергией притяжения друг к другу и отталкивания друг от друга.

- В итоге общее уравнение реакции будет выглядеть так:
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} - 582 \text{ кДж/моль}$.
- И если ΔH со знаком (-), то реакция экзотермическая.

- **Следствие 2.** По закону Лавуазье-Лапласа тепловой эффект разложения химического соединения равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.
- Тогда реакция разложения воды будет:
- $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 582 \text{ кДж/моль}$, т.е. эта реакция эндотермическая.
- Пример более сложной реакции:
- $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\Delta H_p = (\Delta H_{CO_2}^0 + 2\Delta H_{H_2O}^0) - (\Delta H_{CH_4}^0 + 2\Delta H_{O_2}^0) =$$

$$=[(-393,5) + 2(-241,8)] - [(-74,8) + 2(0)] = -742,3 \text{ кДж/моль}$$

Тогда реакция запишется так:

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O - 742,3 \text{ кДж/моль}$, значит реакция экзотермическая.

Кинетические основы газовых реакций

- По закону действующих масс скорость реакции при постоянной температуре пропорциональна концентрации реагирующих веществ или, как говорят, «действующих масс»

- **Скоростью химической реакции (u)** принято считать количество вещества, реагирующего в единицу времени ($d\tau$) в единице объема (dV).
- Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению:
- $A + B = C + D$.

$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau} = \frac{d[C]}{d\tau} = \frac{d[D]}{d\tau}$$

где минусы при производных говорят о направлении изменения концентрации компонентов, а в квадратных скобках указаны концентрации компонентов.

Прямая необратимая реакция при $T = \text{const}$ протекает со скоростью:

$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{d[B]}{d\tau} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

где: k – константа скорости химической реакции. Она не зависит от концентрации компонентов, а изменяется только с температурой.

- По закону действующих масс концентрации компонентов реакции входят в кинетическое уравнение в степени, равной стехиометрическому коэффициенту этого компонента.
- Так, для реакции
 - $aA + bB = cC + dD$

Кинетическое уравнение имеет вид:

$$v_p = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{d\tau} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{d\tau} + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{d\tau} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Показатели степеней a , b , c , d принято называть порядками реакции по компонентам A , B , C , D , а сумму показателей – общим порядком реакции.

- Например, реакции типа
- $A \rightarrow bV + cC$ – I порядка,
- $2A = bV + cC$ – II порядка,
- $A + V = cC + dD$ – III порядка.

- Поскольку концентрации всех реагирующих компонентов связаны между собой стехиометрическими уравнениями, то простейшие кинетические уравнения I порядка являются дифференциальными уравнениями I порядка с одной независимой переменной – концентрацией – и могут быть проинтегрированы.

- Простейшим кинетическим уравнением является уравнение I порядка типа
- $A = bB + cC \dots$,
- для которого

$$v_p = -\frac{d[A]}{d\tau} = k[A]$$

- Обозначим через $[A_0]$ концентрацию компонента А до начала реакции и, проинтегрировав уравнение при граничном условии $\tau=0, [A]=[A_0]$, получаем:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[A]}{[A_0]}$$

- $[A]=[A_0] \cdot e^{-kt}$

- Кинетическая энергия газов объясняет это так.
- По гипотезе Аррениуса реакция между молекулами проходит лишь в том случае, если они являются активными, т.е. обладают избыточной энергией, достаточной для разрыва межатомных связей, так называемой **энергией активации E_A** .

- Т.е. скорость химической реакции зависит не от количества столкновений всех молекул, а только активированных.
- По закону Больцмана, число активных молекул
- $$n_A = n_o * e^{-E/RT},$$
- где: E – энергия активации,
- T – температура газовой смеси,
- n_o – общее число молекул.

- Тогда и число эффективных соударений, совпадающее со скоростью реакции, равно:
- $$v_p = Z_{\text{эфф}} = Z_0 * e^{-E/RT},$$
- где: Z_0 – общее число соударений молекул.

- 1) скорость реакции пропорциональна концентрации активных молекул, число которых зависит от температуры и давления в смеси, так как давление и есть количество молекул, сталкивающихся с какой-либо поверхностью;
- 2) реакция возможна лишь в том случае, если взаимодействующие молекулы получают определенный запас энергии, достаточный для разрыва или ослабления межатомных связей. Активация заключается в переходе молекул в такое состояние, в котором возможно химическое превращение.

- Таким образом, не только для протекания эндотермических процессов нужен внешний подвод энергии, но и для экзотермических. Чтобы произошла экзотермическая реакция, надо сообщить ей какой-то импульс тепловой энергии. Например, для протекания реакции горения в смеси водорода с кислородом, надо ее поджечь.
- Минимальное количество тепловой энергии, необходимое для «запуска» химической реакции, называется **энергией активации**.

Энергия активации реакции.

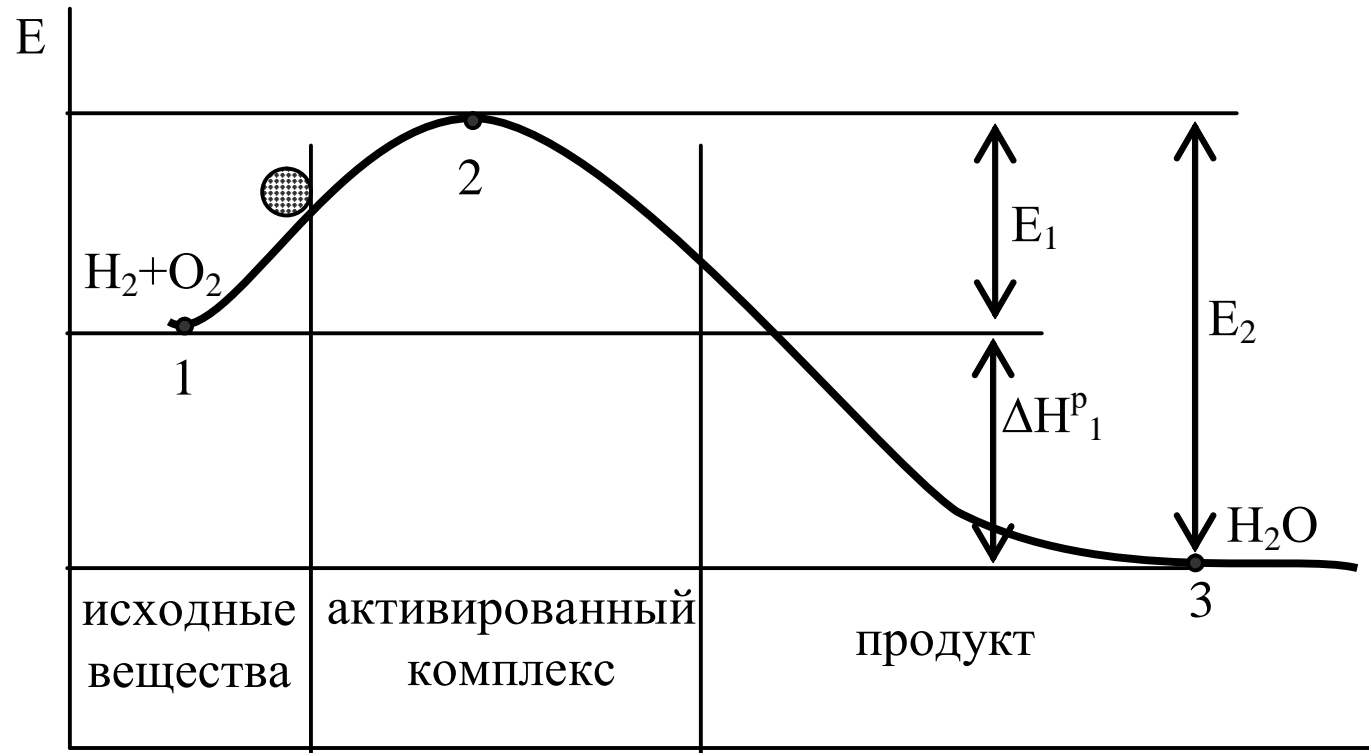


Рис. 9. Схема активирования реакции

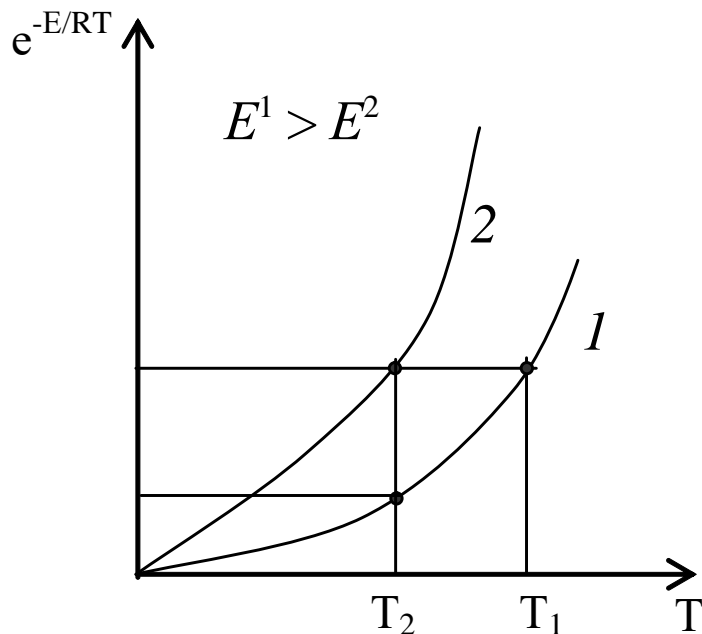
- Рассмотрим две реакции:
- $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} - \Delta H_1^p$
- $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2 + \Delta H_2^p$
- Как видно из рисунка, $E_2 = \Delta H_1^0 + E_1$;
- $\Delta H_1^0 = E_2 - E_1$;
- $\Delta H_2^0 = E_1$.

- В общем, при любой реакции

$$E_1^\oplus = E_2^\oplus \pm \Delta H_p$$

- И от разности E_1 и E_2 , которые всегда положительные, зависит знак теплового эффекта.

- Таким образом, **энергия активации** – это энергия, необходимая для превращения реагирующих веществ в состояние активного комплекса (разрыв межатомных связей, сближение молекул, накопление энергии в молекуле...).
- С повышением температуры газов резко увеличивается доля активных молекул ($e^{-E/RT}$), а значит скорость реакции по экспоненциальной зависимости.



Зависимость скорости реакции от температуры: 1 – скорость 1-ой реакции, 2 – скорость 2-ой реакции.

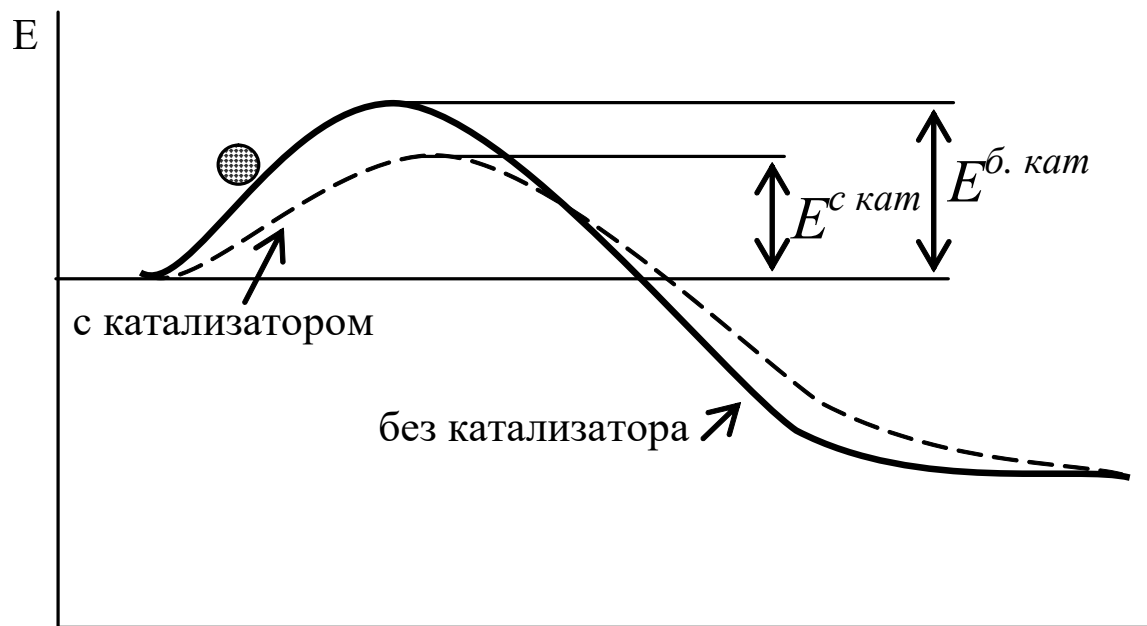
Когда E больше, то существующие межатомные связи в молекулах реагирующих компонентов сильнее, и нужно больше энергии на преодоление этих сил. При этом доля активных молекул соответственно меньше.

- Энергии активации является важнейшей характеристикой химического процесса. Она определяет высоту энергетического барьера, преодоление которого представляет собой условие протекание реакции. С другой стороны, она характеризует скорость реакции от температуры, т.е. чем выше энергия активации, тем выше температура для достижения заданной реакции.

Катализ.

- Для ускорения химической реакции используют **катализаторы**, т.е. вещества, которые вводятся в реагирующую смесь, но не расходуются при реакции, а ускоряют ее путем снижения энергии активации.

- Характер участия катализатора можно пояснить следующей схемой:
- Реакция без катализатора: $A + B = AB$.
- С катализатором X: $A + X = AX \rightarrow AX + B = AB + X$.
- Приведем картинку, подобно представленной на предыдущем рисунке.



При вводе катализатора (см.рис) реакция может протекать по иному пути с меньшим энергетическим барьером. Этот путь соответствует новому механизму реакции через образование другого активированного комплекса.

И новый более низкий энергетический барьер может преодолеть большее число частиц, что и приводит к увеличению скорости реакции.

- Катализаторами могут стать промежуточные продукты реакции, тогда эта реакция называется автокаталитической. Так, если скорость обычных реакций снижается по мере расходования реагирующих веществ, то реакция горения из-за автокатализа самоускоряется и является автокаталитической.
- Наиболее часто в качестве катализаторов используются твердые вещества, которые адсорбируют молекулы реагирующих веществ. При адсорбции ослабляются связи в реагирующих молекулах, и таким образом облегчается реакция между ними.

Адсорбция.

- **Адсорбция** – поверхностное поглощение какого-либо вещества из газообразной среды или раствора поверхностным слоем другого вещества – жидкости или твердого тела.
- Например, адсорбция токсичных газов на поверхности активированного угля, используемого в противогазах.

- Различают физическую и химическую адсорбцию.
- При **физической** адсорбции захваченные частицы сохраняют свои свойства, а при **химической** – образуются химические соединения адсорбата с адсорбентом.
- Процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты. У физической адсорбции она незначительна (1-5 ккал/моль), у химической – значительно больше (10-100 ккал/моль). Тем самым могут ускоряться химические реакции при катализе.

- Для процессов горения и взрыва можно привести следующие примеры:
- 1. Температура самовоспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ равна 500°C . В присутствии палладиевого катализатора она снижается до 100°C .
- 2. Процессы самовозгорания угля начинаются с химической адсорбции кислорода на поверхности угольных частиц.

- 3. При работах с чистым кислородом на одежде хорошо адсорбируется кислород (физическая адсорбция). И при наличии искры или пламени одежда легко вспыхивает.
- 4. Кислород хорошо адсорбируется и абсорбируется техническими маслами с образованием взрывчатой смеси. Смесь взрывается самопроизвольно, без источника зажигания (химическая абсорбция).

Лекция 4. ВИДЫ ГОРЕНИЯ.

- По разным признакам и особенностям процессы горения можно разделить на следующие **виды**:
- **По агрегатному состоянию горючего вещества:**
 - горение газов;
 - горение жидкостей и плавящихся твердых веществ;
 - горение неплавящихся твердых пылевидных и компактных веществ.
- **По фазовому составу компонентов:**
 - гомогенное горение;
 - гетерогенное горение;
 - горение взрывчатых веществ.

- **По подготовленности горючей смеси:**
- диффузионное горение (пожар);
- кинетическое горение (взрыв).
- **По динамике фронта пламени:**
- стационарное;
- нестационарное.
- **По характеру движения газов:**
- - ламинарное;
- - турбулентное.

- **По степени сгорания горючего вещества:**
- полное;
- неполное.

- **По скорости распространения пламени:**
- нормальное;
- дефлаграционное;
- детонационное.

Горение газообразных, жидких и твердых веществ.

В зависимости от агрегатного состояния горючего вещества различают горение :

- газов,
- жидкостей,
- пылевидных и
- компактных твердых веществ.

- Согласно ГОСТ 12.1.044-89:
- **1. Газы** – это вещества, критическая температура которых менее 50 °С.
- $T_{кр}$ – это минимальная температура нагрева 1 моля вещества в закрытом сосуде, при котором оно полностью превращается в пар.

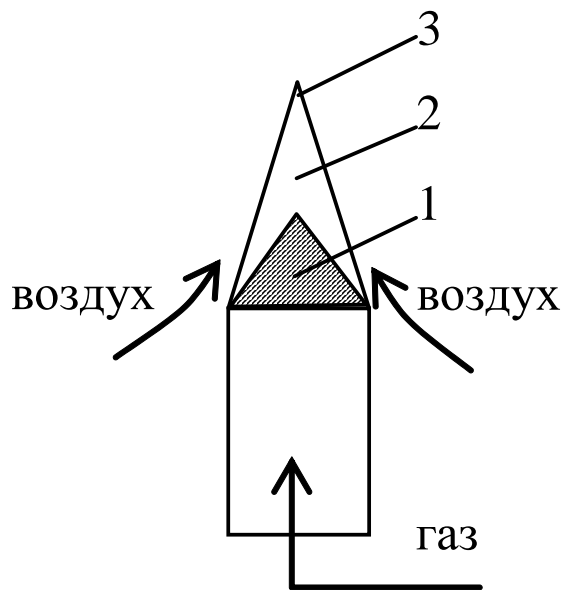
- **2. Жидкости** – это вещества с температурой плавления (каплепадения) менее 50 °С .
- **3. Твердые вещества** – это вещества с температурой плавления (каплепадения) более 50 °С.
- **4. Пыли** – это измельченные твердые вещества с размером частиц менее 0,85 мм.
-

- Зона, в которой происходит химическая реакция в горючей смеси, т.е. горение, называется **фронтом пламени**.

Рассмотрим процессы горения в воздушной среде на примерах.

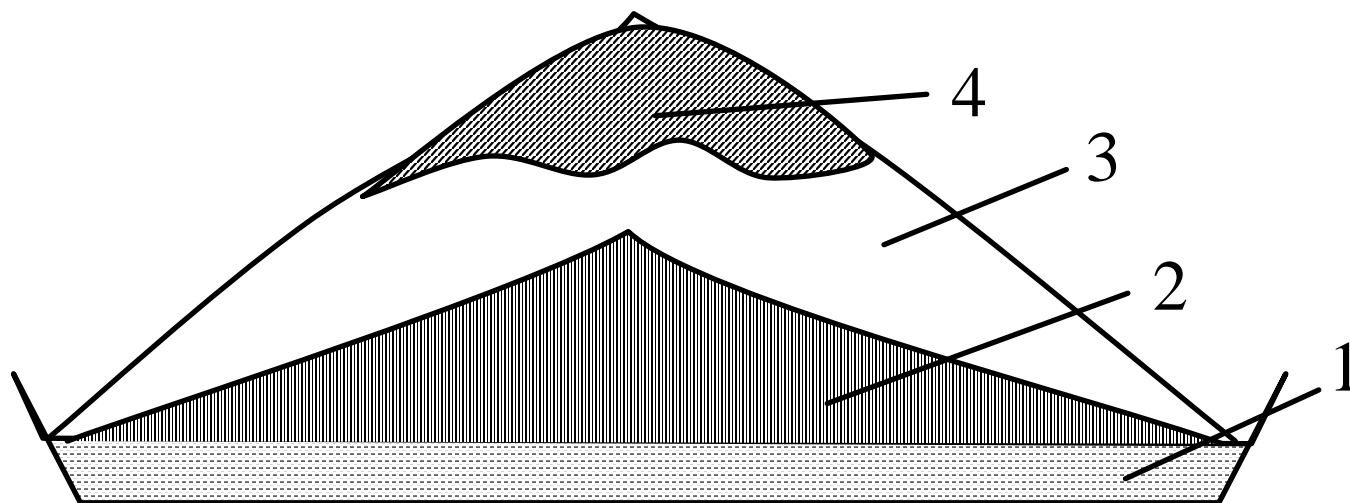
Горение газов в газовой горелке.

Схема горения газа



- Схема горения газа: 1 – прозрачный конус – это исходный нагревается газ (до температуры самовоспламенения); 2 – светящаяся зона фронта пламени; 3 – продукты сгорания (бывают почти невидимы при полном сгорании газов и, особенно при горении водорода, когда не образуется сажа).

- **Горение жидкостей в открытом сосуде.**
-
- Ширина фронта пламени в этом случае больше, т.е. реакция протекает медленнее.

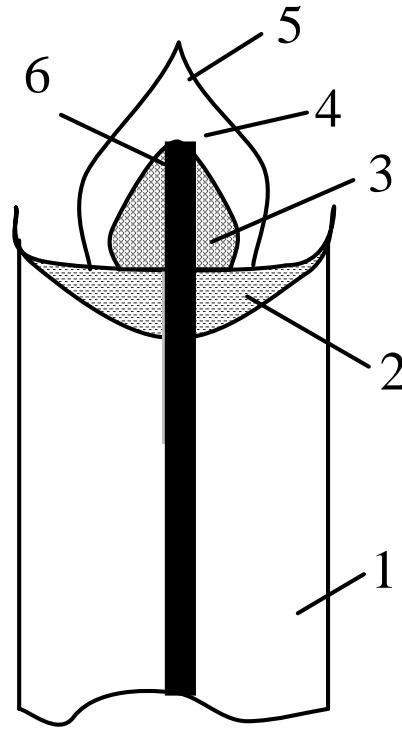


При горении в открытом сосуде имеются 4 зоны :

Горение жидкости: 1 – жидкость; 2 – пары жидкости (темные участки); 3 – фронт пламени; 4 – продукты горения (дым).

Горение плавящихся твердых веществ.

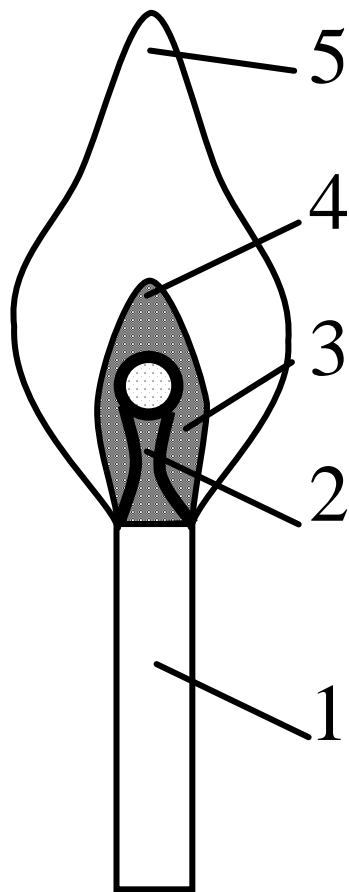
- Рассмотрим горение свечи. В данном случае наблюдается 6 зон:
 -
 -
 -



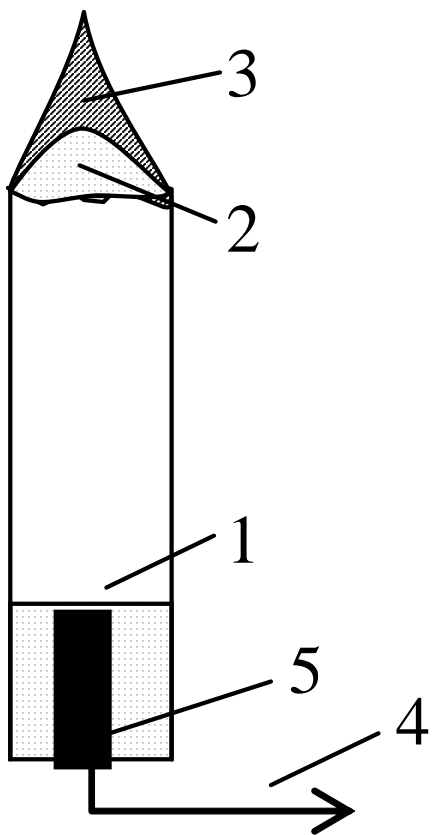
Горение свечи: 1 – твердый воск; 2 – расплавленный (жидкий) воск; 3 – темный прозрачный слой паров; 4 – фронт пламени; 5 – продукты горения (дым); 6 – фитиль.

- Горящий фитиль служит для стабилизации горения.
- В него впитывается жидкость, поднимается по нему, испаряется и горит. Ширина фронта пламени увеличивается, что увеличивает площадь светимости, так как используются более сложные углеводороды, которые, испаряясь, распадаются, а потом уже вступают в реакцию.

Горение неплавящихся твердых веществ.



Горение спички: 1 – свежая древесина; 2 – обугленная древесина; 3 – газы (газифицированные или испарившиеся летучие вещества) - это темноватая прозрачная зона; 4 – фронт пламени; 5 – продукты сгорания (дым).



Горение сигареты: 1 – исходная табачная смесь; 2 – тлеющий участок без фронта пламени; 3 – дым, т.е. продукт сгоревших частиц; 4 – втягиваемый в легкие дым, который представляет собой в основном газифицированные продукты; 5 – смола, сконденсировавшаяся на фильтре.

- Беспламенное термоокислительное разложение вещества называется **тлением**.
- Оно возникает при недостаточной диффузии кислорода в зону горения и может протекать даже при очень малом его количестве (1-2%). Дым имеет сизый, а не черный цвет.
- Подобный вид горения наблюдается при горении кокса, т.е. угля, из которого удалены летучие вещества (газы, смолы), или графита.

- Таким образом, процесс горения газов, жидкостей и большинства твердых веществ протекает в газообразном виде и сопровождается пламенем. Некоторые твердые вещества, в том числе имеющие склонность к самовозгоранию, горят в виде тления на поверхности и внутри материала.

- **Горение пылевидных веществ.** Горение слоя пыли происходит так же, как и в компактном состоянии, только скорость горения возрастает из-за увеличения поверхности контакта с воздухом.
- Горение пылевидных веществ в виде аэрозвеси (пылевого облака) может протекать в виде искр, т.е. горения отдельных частиц, в случае малого содержания летучих веществ, не способных при испарении образовать достаточное количество газов для единого фронта пламени.

- **Горение взрывчатых веществ.**
- К данному виду относится горение взрывчатки и пороха, так называемых конденсированных веществ, в которых уже находится химически или механически связанные горючее и окислитель.

- Например: у **тринитротолуола (тротила)** $C_7H_5O_6N_3 \cdot C_7H_5 \cdot 3NO_2$ окислителями служат O_2 и NO_2 ;
- в составе **пороха** – сера, селитра, уголь;
- в составе самодельной **взрывчатки** алюминиевая пудра и аммиачная селитра, связующее – соляровое масло.

Гомогенное и гетерогенное горение

- **1. Гомогенное горение** газов и паров горючих веществ в среде газообразного окислителя.
- Реакция горения протекает в системе, состоящей из одной фазы (агрегатного состояния)

- **2. Гетерогенное горение** твердых горючих веществ в среде газообразного окислителя.
- Реакция протекает на поверхности раздела фаз, в то время как гомогенная реакция идет во всем объеме.
- Это горение металлов, графита, т.е. практически нелетучих материалов.

- Многие газовые реакции имеют гомогенно-гетерогенную природу, когда возможность протекания гомогенной реакции обусловлена происхождением одновременно гетерогенной реакции.
- Например, гетерогенная реакция самовозгорания угля переходит в гомогенную фазу горения летучих веществ. Коксовый остаток горит гетерогенно.

Диффузионное и кинетическое горение

- По степени подготовки горючей смеси различают **диффузионное и кинетическое горение**.
- Пламя, т.е. зона горения смеси горючего с воздухом, для обеспечения устойчивости должна постоянно подпитываться горючим и кислородом воздуха.

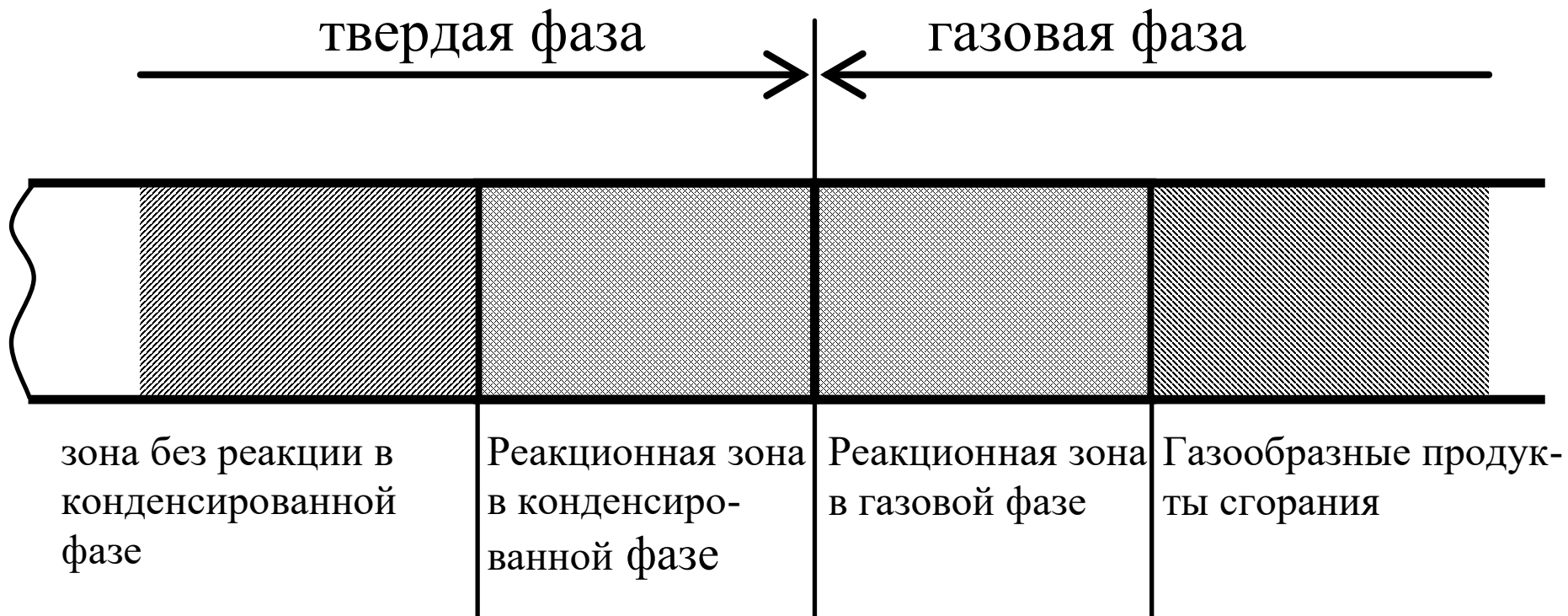
- Поступление горючего газа зависит только от скорости его подачи в зону горения. Скорость поступления горючей жидкости зависит от интенсивности ее испарения, т.е. от давления паров над поверхностью жидкости, а, следовательно, от температуры жидкости

- **Температурой воспламенения** называется наименьшая температура жидкости, при которой пламя над ее поверхностью не погаснет.
- **Пиролиз** – это нагрев органических веществ до высоких температур без доступа воздуха. При этом происходит разложение, или расщепление, сложных соединений на более простые (коксование угля, крекинг нефти, сухая перегонка дерева).

Модель горения твёрдого вещества

твёрдая фаза

газовая фаза



Модель горения твердого вещества предполагает наличие следующих фаз :

- прогрева твердой фазы. У плавящихся веществ в этой зоне происходит плавление. Толщина зоны зависит от температуры проводности вещества;
- пиролиза, или реакционной зоны в твердой фазе, в которой образуются газообразные горючие вещества;

- предпламенной в газовой фазе, в которой образуется смесь с окислителем;
- пламени, или реакционной зоны в газовой фазе, в которой превращение продуктов пиролиза в газообразные продукты горения;
- продуктов горения.

- Поскольку скорость химической реакции в зоне горения в рассматриваемых видах горения зависит от скорости поступления реагирующих компонентов и поверхности пламени путем молекулярной или кинетической диффузии, этот вид горения и называют **диффузионным**.

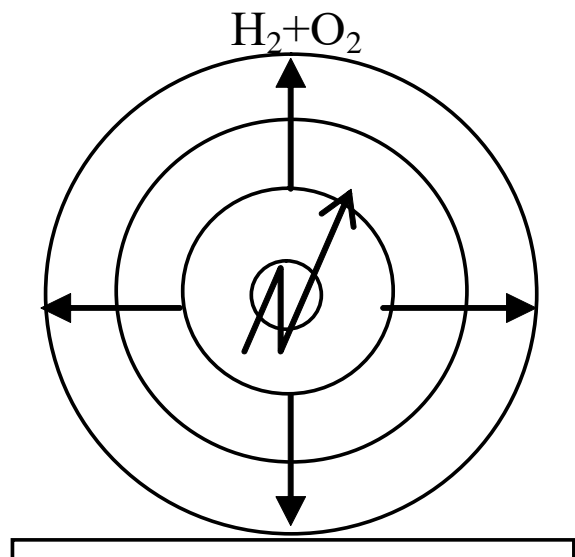
- Структура пламени диффузионного горения состоит из трех зон:
- В 1 зоне находятся газы или пары. Горение в этой зоне не происходит. Температура не превышает 500°C . Происходит разложение, пиролиз летучих и нагрев до температуры самовоспламенения

- Во 2 зоне образуется смесь паров (газов) с кислородом воздуха и происходит неполное сгорание до CO с частичным восстановлением до углерода (мало кислорода):



- В 3 внешней зоне происходит полное сгорание продуктов второй зоны и наблюдается максимальная температура пламени:
- $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$;
- $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$.
- Высота пламени пропорциональна коэффициенту диффузии и скорости потока газов и обратно пропорциональна плотности газа.

- **Кинетическим** горением называется горение заранее перемешанных горючего газа, пара или пыли с окислителем.
- В этом случае скорость горения зависит только от физико-химических свойств горючей смеси (теплопроводности, теплоемкости, турбулентности, концентрации веществ, давления и т.п.).



- Схема распространения пламени в горючей смеси:
 - источник зажигания;
 - направления движения фронта пламени.

В данном случае при поджигании горючей смеси в какой-либо точке фронт пламени движется от продуктов сгорания в свежую смесь. Таким образом, пламя при кинетическом горении чаще всего нестационарно .

- **По степени сгорания**, т.е. полноты протекания реакции горения до конечных продуктов, горение бывает **полным и неполным**.
- Пример 1. Наличие сажи в дыму говорит о неполном горении.
- Пример 2: при недостатке кислорода углерод сгорает до угарного газа:
$$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}.$$
- Если добавить O , то реакция идет до конца:
$$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2.$$

- Скорость горения зависит от характера движения газов. Поэтому различают **ламинарное и турбулентное** горение
- .
- Примером ламинарного горения может служить пламя свечи в неподвижном воздухе. При **ламинарном горении** слои газов текут параллельно, не завихряясь.

- **Турбулентное горение** – вихревое движение газов, при котором интенсивно перемешиваются сгорающие газы, и фронт пламени размывается.

Границей между этими видами служит критерий Рейнольдса, который характеризует соотношение между силами инерции и силами трения в потоке:

$$\text{Re} = \frac{v \cdot l}{\nu}$$

- v - скорость газового потока;
- ν - кинетическая вязкость;
- l – характерный линейный размер.

- Число Рейнольдса, при котором происходит переход ламинарного пограничного слоя в турбулентный называется критическим $Re_{кр}$, $Re_{кр} \sim 2320$.
- Турбулентность увеличивает скорость горения из-за более интенсивной передачи тепла от продуктов горения в свежую смесь.

Нормальное горение

- В зависимости от скорости распространения пламени при кинетическом горении может реализоваться:
- **нормальное** горение (НГ)(в пределах нескольких м/с),
- **взрывное дефлаграционное** (десятки м/с),
- **детонационное** (тысячи м/с).

НГ названо потому, что вектор скорости его распространения перпендикулярен фронту пламени.

- **Нормальное горение (НГ)** – это горение, при котором распространение пламени происходит при отсутствии внешних возмущений (турбулентности или изменения давления газов).

НГ зависит только от природы горючего вещества:

1. теплового эффекта,
2. коэффициентов теплопроводности и диффузии.

НГ является физической константой смеси определенного состава.

Дефлаграционное (взрывное) горение

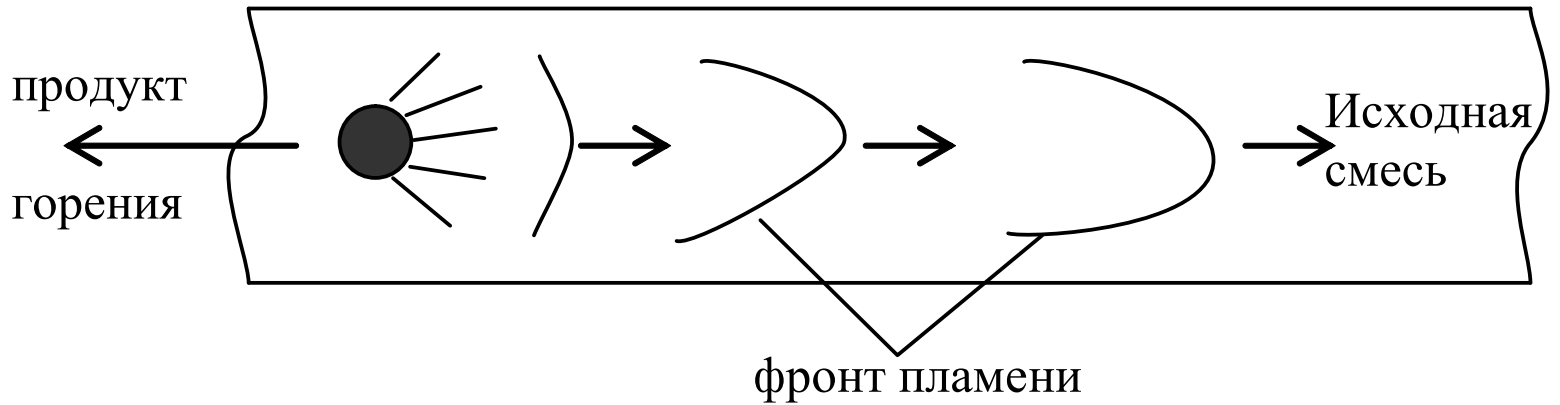


Схема возникновения взрывного горения

- Процесс распространения пламени по горючей газовой смеси, при котором самоускоряющаяся реакция горения распространяется вследствие разогрева путем теплопроводности от соседнего слоя продуктов реакции, называется **дефлаграцией**.
- Обычно скорости дефлаграционного горения дозвуковые, т.е. менее 333 м/с.

Детонационное горение

- В результате термического расширения объема продуктов сгорания каждый раз впереди фронта пламени возникает волна сжатия.
- Каждая последующая волна, двигаясь по более плотной среде, догоняет предыдущую и накладывается на нее.
- Постепенно эти волны соединяются в одну ударную волну

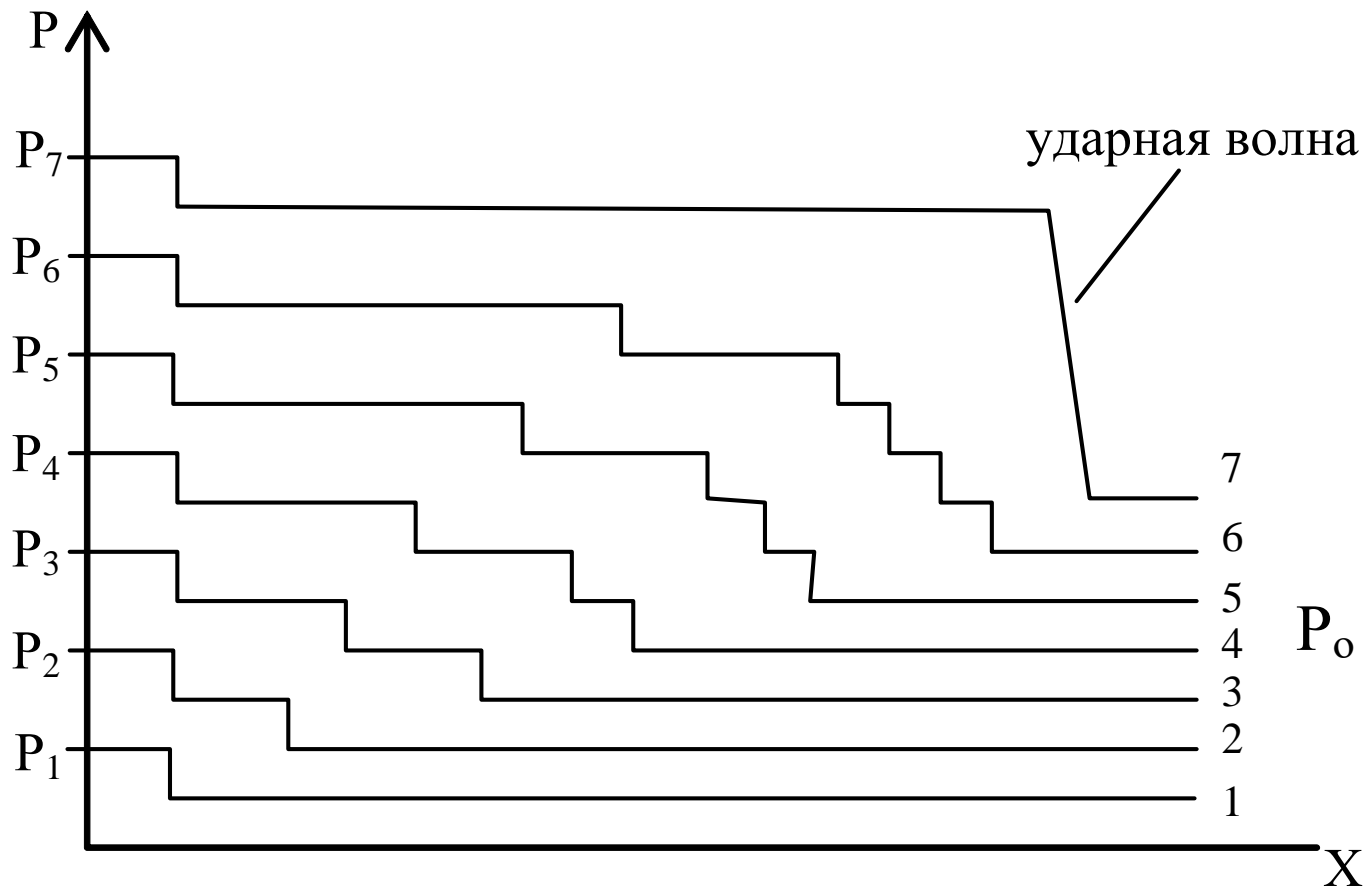


Схема образования детонационной волны: $P_0 < P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 < P_7$; 1-7 – нарастание давления в слоях с 1-го по 7-ой.

В ударной волне в результате адиабатического сжатия мгновенно увеличивается плотность газов и повышается температура до T^0 самовоспламенения. В результате происходит зажигание горючей смеси ударной волной и возникает детонация.

Детонация – распространение горения путем воспламенения ударной волной.

- **Детонационная волна** не гаснет, т.к. подпитывается ударными волнами от движущегося вслед за ней пламени.
- Особенность **детонации** – она происходит с определенной для каждого состава смеси сверхзвуковой скоростью 1000-9000 м/с, поэтому является физической константой смеси.
- Она зависит только от калорийности горючей смеси и теплоемкости продуктов сгорания.

- Встреча ударной волны с препятствием ведет к образованию отраженной ударной волны и еще большему давлению.
- **Детонация** – самый опасный вид распространения пламени, т.к. имеет максимальную мощность взрыва ($N=A/\tau$) и огромную скорость.

- Практически «обезвредить» детонацию можно лишь на преддетонационном участке, т.е. на расстоянии от точки зажигания до места возникновения детонационного горения. Для газов длина этого участка от 1 до 10 м.

Тема. ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ

- **Пожаровзрывоопасность веществ и материалов** определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества и условий его применения.
- Показатели представляют собой критические условия (по составу смеси, давлению, температуре и т.п.) возникновения и распространения пламени.

- Условия применения горючего означают, в основном, возможность возникновения взрыва (при кинетическом горении) либо пожара (при диффузионном горении).
- Виды и области применения пожаровзрывоопасности веществ в **воздушной среде** установлены ГОСТом 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Общие показатели для горючих веществ и видов горения.

- 1) **Группа горючести** — это способность вещества или материала к горению. По горючести вещества и материалы подразделяются на три группы:

- - **негорючие** (несгораемые) — вещества и материалы, 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 с другом);

- - **трудногорючие** (трудносгораемые) — вещества и материалы, способные возгораться в воздухе от источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления;

- - **горючие** (сгораемые) — вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгорать от источника от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Из группы горючих веществ и материалов выделяют легковоспламеняющиеся вещества и материалы.

- **Легковоспламеняющимися** называют горючие вещества и материалы, способные воспламеняться от кратковременного (до 30 с.) воздействия источника зажигания с низкой энергией (спичка, искра, тлеющая сигарета.)

- Горючесть газов определяют косвенно:
газ, имеющий концентрационные пределы воспламенения в воздухе, относят к **горючим**;
- при отсутствии концентрационных пределов воспламенения и наличии температуры самовоспламенения газ относят к **трудногорючим**;
- при отсутствии концентрационных пределов воспламенения и температуры самовоспламенения газ относят к **негорючим**.

- **2) Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами — это качественный показатель, характеризующий особую пожарную опасность некоторых веществ, способных при механическом смешивании или взаимном контакте с другим веществом самопроизвольно взрываться или гореть.**

- **3) Температура самовоспламенения** – это самая низкая температура вещества, при которой проходит резкое увеличение в нем скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением.

Показатели взрывопожароопасности газо-, паро- и пылевоздушных смесей

- 1) **Нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения (распространение пламени)** – это минимальное (максимальное) содержание горючего в смеси «горючее вещество – окислительная среда», при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания.

- **2) Минимальная энергия зажигания – это** наименьшее значение энергии электрического разряда, способной воспламенить наиболее легковоспламеняющуюся смесь газа, пара или пыли с воздухом.

- **3) Минимальное взрывоопасное содержание кислорода** – это такая его концентрация в горючей смеси, ниже которой воспламенение и горение смеси становится невозможным при любой концентрации горючего в смеси, разбавленной данным флегматизатором.
- **Флегматизатор** – это вещество, не участвующее в реакции горения. Добавляется в горючую смесь для снижения концентраций компонентов и тем самым снижения ее пожаровзрывоопасности.

- **4) Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора** - это наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислительной средой, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислительной среды.

- **5) Максимальное давление взрыва** – это наибольшее давление, возникающее при дефлаграционном взрыве газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде при начальном давлении смеси 101,3 кПа.

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

- **7) Температура вспышки** – это самая низкая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источника зажигания, но скорость их образования не достаточна для устойчивого горения.
- **Легковоспламеняющимися жидкостями** называются жидкости с температурой вспышки не более 61°C, определяемой в открытом тигле, или 66°C – в закрытом тигле.

- **8) Температура воспламенения** – это наименьшая температура вещества, при которой вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое пламенное горение.

- **9) Температурные пределы воспламенения**
– это такие температуры вещества, при которых его насыщенные пары образуют в конкретной окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) и верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

Показатели пожароопасности твердых компактных и пылевидных веществ.

Показателями пожарной опасности при диффузионном горении твердых веществ и осевшей пыли являются:

1) Температура самонагревания – это самая низкая температура вещества, при которой самопроизвольный процесс его нагревания не приводит к тлению или пламенному горению.

- 2) Температура тления** – это температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся возникновением тления.
- 3) Условия теплового самовозгорания** – это экспериментально выявленная зависимость между температурой окружающей среды, массой вещества, удельной поверхностью и временем до момента его самовозгорания.

4) Кислородный индекс – это минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материалов.

Другими словами, это каналы минимального взрывоопасного содержания кислорода для оценки пожарной опасности воздушной среды.

5) Индекс распространения пламени – это условный безразмерный показатель, характеризующий способность веществ распространять пламя по поверхности.

Строительные материалы, лакокрасочные и полимерные покрытия, ткани и пленки подразделяют на:

- не распространяющие пламя – среднее арифметическое значение индекса распространения пламени равно 0;
- медленно распространяющие пламя – среднее арифметическое значение индекса распространения пламени от 0 до 20 включительно;
- быстро распространяющие пламя – среднее арифметическое значение индекса распространения пламени св. 20.

6) Коэффициент дымообразования – это величина характеризующая оптическую плотность дыма в воздухе при сгорании вещества в объеме помещения.

По дымообразующей способности материалы подразделяют на три группы:

- С малой ($KД < 50$), с умеренной ($KД$ св. 50 — 500), и высокой ($KД 500$) дымообразующей способностью.

- **7) Показатель токсичности продуктов горения полимерных материалов – это отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, при сгорании которого выделяющиеся продукты вызывают гибель 50% подопытных животных.**



- Полимерные материалы классифицируются по величине этого показателя на:
- - **чрезвычайно опасные** – показатель токсичности до $13 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$;
- - **высокоопасные** – показатель токсичности от 13 до $40 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$;
- - **малоопасные** – показатель токсичности свыше $120 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$.

Методики и экспериментальные установки по определению рассмотренных показателей изложены в **ГОСТ 12.1.044-89**.

Тема . ВОЗНИКНОВЕНИЕ ГОРЕНИЯ.

- Во всех случаях для процесса горения характерны три стадии:
- 1. Возникновение горения.
- 2. Распространение пламени.
- 3. Погасание пламени (прекращение горения).

- Импульс началу реакции горения (воспламенения) горючей смеси дает:
- - либо нагрев самой смеси горючего и окислителя (самовоспламенение, самовозгорание);
- - либо внешний источник воспламенения: искра, пламя, нагретое тело, ударная волна (зажигание).

Тепловое самовоспламенение (тепловой взрыв).

- **Самовоспламенение** – это явление резкого увеличения скорости экзотермических реакций, приводящее к самопроизвольному возникновению горения вещества в отсутствии источника зажигания.

- Теория теплового самовоспламенения разработана академиком Семеновым Н.Н., который исходил из представления об ускорении реакций окисления с температурой и преобладания скорости тепловыделения над теплоотводом

- Суть теории заключается в следующем:
- Рассмотрим поведение горючей смеси, заключенной в сосуд объемом V с постоянной температурой стенок T_0 . В смеси протекает химическая реакция. Температура во всех точках сосуда одинакова и равна T .

- Исходя из физико-химических свойств газов скорость химической реакции ν_p

$$\nu_p = Kc^n e^{-E/RT}$$

- где: K – константа скорости реакций, зависящая от температуры;
 c – концентрация реагирующих веществ;
 n – порядок реакции;
 E – энергия активации реакции.

Скорость выделения тепла при реакции:

где:

$$\frac{dq_1}{d\tau} = KQVc^n e^{-E/RT}$$

- Q – тепловой эффект реакции;
- V – объем сосуда;
- τ – время.

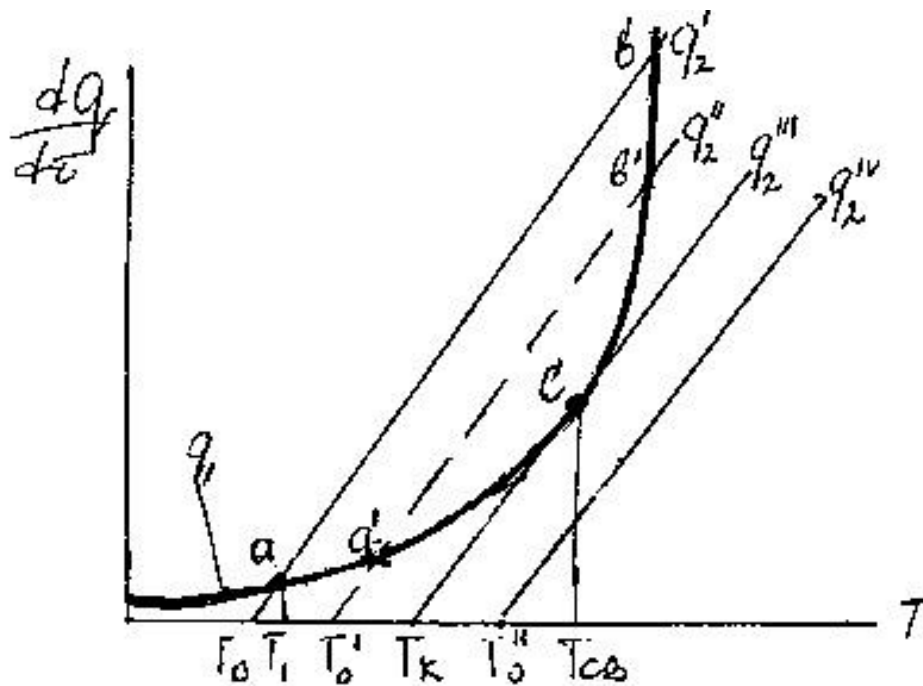
- Видно, что с повышением температуры скорость выделения тепла растет по экспоненте.
- Выделившееся тепло расходуется на нагрев смеси и потери в окружающую среду за счет теплопроводности и излучения.

- Количество тепла, отводимое от поверхности сосуда в единицу времени выражается линейной зависимостью:

$$\frac{dq_2}{d\tau} = \alpha S (T - T_0)$$

- где: α – коэффициент теплоотдачи;
- S – площадь поверхности стенок сосуда.

- Тогда изменение подвода и отвода тепла в зависимости от температуры можно проиллюстрировать следующим образом:



- Рис. Соотношение тепловыделения и теплоотвода при тепловом взрыве.

- Три линии q_2 соответствуют трем значениям начальной температуры смеси T_o , T_k и T_o' .
- Решающим условием возникновения процесса горения является превышение или равенство скорости выделения тепла реакции над скоростью отдачи тепла реагирующей системой в окружающую среду, например, стенкам реакционного сосуда.

- При установившемся состоянии системы $q_1=q_2$ и температура в сосуде определяется как абсцисса точек пересечения линии q_1 с линиями q_2 . Из рисунка видно, что линии прихода и отвода могут пересекаться в двух точках (точки а и б) либо в одной точке (точка с), либо не пересекаться.

- Рассмотрим первый случай: нагрев смеси, имеющей начальную температуру T_0 . При $T=T_0$ скорость теплоотвода по условиям равна нулю и хотя q_1 невелико, реагирующий газ начинает нагреваться. С повышением температуры и q_1 и q_2 возрастают.

- Пока температура газа лежит в интервале между T_0 и T_1 он продолжает нагреваться. При достижении T_1 величины q_1 и q_2 сравниваются и температура газа становится постоянной

Состояние системы в этой точке является устойчивым. Если в результате случайных причин температура газа превысит T_1 то теплоотвод скажется больше тепловыделения и система сама вернется в прежнее состояние. Если мы искусственно охладим газ, то он нагреется сам за счет реакции до T_1 . Режим медленной реакции, протекающий с практически постоянной скоростью при $T=T_1$ сохраняется длительное время.

- Вторая точка пересечения кривых (b) находится в области больших высоких температур, и режим тепловой реакции в этом случае будет неустойчивым. При отклонении от равновесного состояния в точке b система в него уже не возвращается.

- Повышение начальной температуры стенок сосуда T_0 до T_0' приводит к смещению вправо линии теплоотвода q_2 . Значение стационарной температуры T_1 будет при этом плавно расти (точка a'), и при температуре стенки T_k линии подвода и отвода тепла будут касаться одна другой в точке C , которая является граничной точкой существования стационарного режима.

- Небольшое повышение температуры стенки выше T_k будет сопровождаться превышением теплоприхода над теплоотводом, что вызовет повышение температуры смеси и соответственно, резкое ускорение реакции.

- Этот процесс перехода от медленно протекающей реакции к прогрессивно ускоряющемуся возгоранию смеси, является процессом самовоспламенения. А температура, откладываемая на оси абсцисс от точки С – температура самовоспламенения $T_{св}$.
- Минимальную температуру стенок сосуда T_k , при которой смещение достигнет равенства $q_1 = q_2''$ – называют критической температурой воспламенения.

- При повышении температуры сосуда до T_0'' условия тепловыделения по-прежнему описываются кривой q_1 , тогда как прямая теплоотвода q_2''' переместится вправо параллельно самой себе. При температуре T_0'' сосуда теплоприход больше теплоотвода при любой температуре газа, и температура газа, а с нею и скорость реакции, будут прогрессивно расти.

- Температура сосуда, для которой прямая теплоотвода q_2'' касательна к кривой тепловыделения, является предельной для перехода от режима медленной реакции к взрыву. При $T_o > T_k$ скорость реакции и температура газа неограниченно увеличиваются и происходит тепловой взрыв. При $T_o < T_k$ устанавливается стационарный режим, при котором скорость реакции мала.
- **Время**, в течение которого в реагирующей системе достигается разогрев от $T_{кр}$ до $T_{св}$, называется **периодом индукции** самовоспламенения.

- Теория теплового самовоспламенения хорошо объясняет зависимость между давлением и температурой самовоспламенения горючей смеси. Допустим, что сосуд, в который вводится смесь, имеет постоянную температуру T_0 . При малых давлениях количество выделяющегося тепла не превышает количества отводимого тепла, и реакция протекает при постоянной температуре, близкой к температуре сосуда.

- При увеличении давления и соответственно, массы вещества выделяется больше тепла, чем отводится, температура газов повышается и происходит их самовоспламенение. Наглядно зависимость теплоприхода и теплоотвода dq/dt (где t – время), от температуры при различных давлениях показана на рисунке ниже:

-

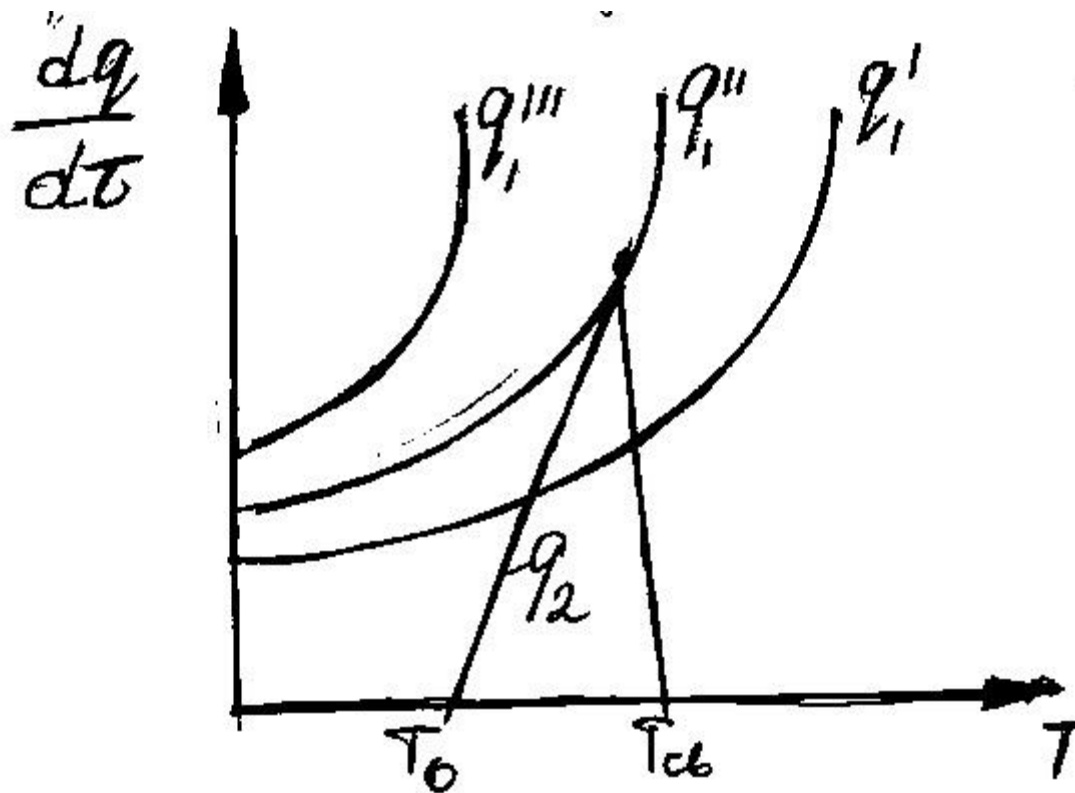


Рис. Соотношение теплоприхода и теплоотвода при различном давлении газовой смеси: $q_1' < q_1'' < q_1'''$

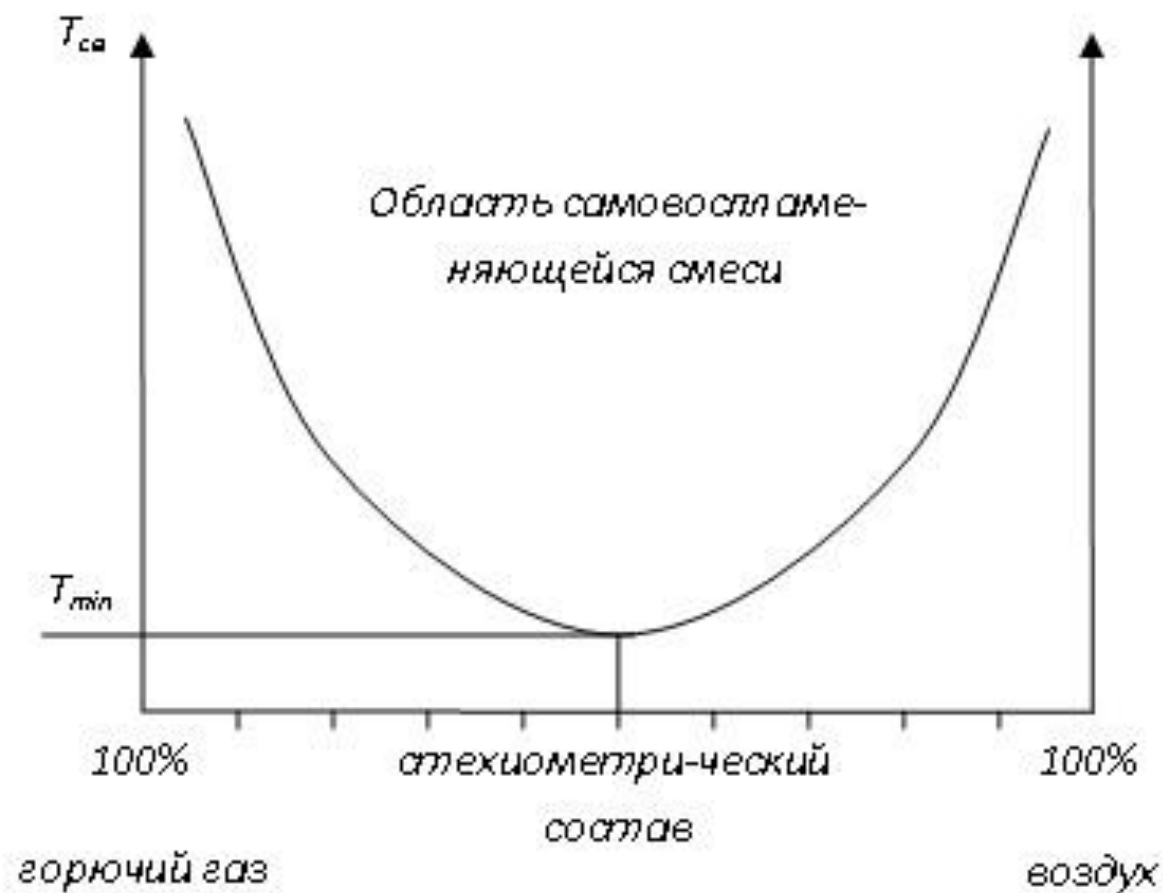
- Тут q_1' q_2'' q_3''' показывают тепловыделение при давлениях соответственно $P_1 < P_2 < P_3$ при одинаковом составе смеси. Количество отводимого от зоны горения тепла характеризуется прямой q_2 . Критические условия самовоспламенения реализуются при давлении P_2 (кривая q_1'').

• Условия самовоспламенения предельного состава горючей смеси показана на кривых q_2 и q_1'' . В общем, условие теплового самовоспламенения сводится к тому, что начальный саморазогрев горючей смеси в результате реакции окисления должен превысить некоторое критическое значение

$$\Delta T \geq \frac{RT_0^2}{E} ,$$

• называемое характеристическим интервалом температуры.

Зависимость температуры самовоспламенения от состава горючей смеси показана на рисунке. Минимальная $T_{св}$ характерна для стехиометрических смеси



Самовозгорание

- **Самовозгорание** представляет собой процесс низкотемпературного окисления дисперсных материалов, заканчивающийся тлением или пламенным горением.
- Происходит в результате накопления тепла, выделяющегося при окислении (или деятельности микроорганизмов).
- Процессы самовозгорания развиваются в материалах при довольно низкой температуре (до 250°C) в течение длительного времени.

Самовозгорание веществ определяется комплексом их физико-химических свойств:

- 1). теплотой сгорания,
- 2). теплоемкостью,
- 3). теплопроводностью,
- 4). удельной поверхностью,
- 5). объемной плотностью,
- 6). условиями теплообмена с внешней средой.

- **Тепловое самовозгорание**

Микробиологическое самовозгорание

Дисперсные материалы взаимодействуют с кислородом воздуха при обычной температуре. Происходит накопление тепла в массе материала, повышение температуры и скорости реакций окисления, повышая при этом температуру и т. д. В итоге может произойти самовозгорание материала.

- **Тепловое самовозгорание** – физико-химический процесс, скорость которого зависит от скорости химической реакции, поступления кислорода к реагирующей поверхности и от интенсивности теплообмена материала с окружающей средой.

При хранении дисперсных материалов на воздухе кислород проникает вовнутрь материала между частицами.

Попадая в поры, кислород адсорбируется в поверхностном слое, что вызывает повышение температуры.

Наличие развитой поверхности твердого материала с адсорбированным на ней кислородом является необходимым условием для начала **теплового самовозгорания.**

Существенную роль в развитии процесса самовозгорания играют пористость и адсорбционная способность материала.

Чем больше пор, тем больше развита поверхность контакта и адсорбция на ней кислорода.

Поэтому наиболее склонны к самовозгоранию материалы с большей пористостью

Саморазогрев массы материала
неоднороден.

Вследствие разных условий теплоотвода,
центральная зона объема нагревается
быстрее, чем поверхность, и на начальной
стадии самовозгорания характерно
сохранение внешнего вида материала, хотя
внутри происходит обугливание.

Затем на обугленной поверхности
развиваются процессы тления, которые
могут перейти в пламенное горение.

- Значительную роль в самовозгорании угля играет его способность адсорбировать пары воды из окружающего воздуха.
- Установлено, что при этом уголь может нагреваться до 65-70°C.
- Например, при адсорбировании 0,01 г H_2O выделится 22,6 Дж тепловой энергии.

- **Самовозгорание** развивается и при наличии в веществе примеси.
- Например, если в аммиачной селитре (NH_4NO_3) примесей нет, то ее перевозка и хранение безопасны.
- Температура разложения лежит в пределах 200°C . Но при малых добавках органики или частиц металлов начинается автокаталитическое разложение, и селитра самовозгорается при 110°C .

- Считают, что автокатализ вызывают выделение CO_2 и водяного пара.
- Добавка масел в селитру также вызывает взрывчатое её разложение (поэтому её применяют для приготовления взрывчатки).

Микробиологическое самовозгорание.

К микробиологическому самовозгоранию склонны, главным образом, материалы растительного происхождения. Они служат питательной средой для бактерий и грибов. Возможности развития микробиологического процесса ограничены, так как температура самонагревания материала не должна превышать 75°C.

Примеры. Обугливание пшеницы в буртах, самонагрев навозной кучи и т. п.

- В самовозгорании угля могут участвовать и адсорбция, и микроорганизмы (в начальной стадии), и примеси.
- Так, существовали теории, что причинами самовозгорания угля является сульфиды железа (FeS), карбонаты железа $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и др.
- В настоящее время считают, что в основном влияют примеси железа, независимо от вида его химических соединений.

Основными показателями, характеризующими опасность **самовозгорания** веществ, являются :

- температура самонагревания;
- температура тления;
- условия теплового самовозгорания;
- способность взрываться и гореть при контакте с водой, кислородом воздуха и другими окислителями (**пирофорность**).

- К **пирофорным** относятся вещества, имеющие температуру самовоспламенения ниже температуры окружающей среды, в отличие от большинства веществ, которые самовоспламеняются только в результате нагрева извне. Самовозгорающие вещества очень пожароопасны.

Самовозгорающие вещества можно разделить на три группы:

- 1. Самовозгорающиеся при соприкосновении с воздухом: фосфор, сернистые металлы, порошок магния, уголь, сажа и др. Например, в трассирующих пулях, фейерверках используются самовозгорающиеся вещества.
- 2. Воспламеняющиеся при соприкосновении с водой – щелочные металлы, их карбиды, и др. (карбид кальция, негашеная известь не горит, но выделяющееся при её реакции с водой тепло может нагреть материалы до температуры самовоспламенения).

- 3. Органические соединения, которые воспламеняются при контакте с кислородом и другими окислителями (хлором, бромом, окислами азота); это масла.

Сюда относятся и вещества, получаемые в результате эндотермических реакций (ацетилен, которые при воздействии тепла или удара разлагаются с возможным возникновением взрыва).

Цепное самовоспламенение (цепной взрыв)

- Причиной самоускорения реакций может быть накопление в системе как тепла реакции, так и химически активных продуктов реакции.
- В соответствии с **цепной теорией самовоспламенения** химическая реакция самоускоряется не путем непосредственного взаимодействия исходных молекул с выделением тепла, а с помощью активных "осколков" (радикалов, атомарных частиц и др.), образующихся при распаде этих молекул.

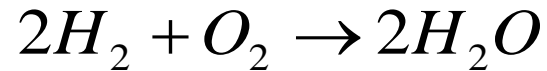
Цепная реакция протекает различно, в зависимости от того, сколько активных вторичных центров образуется на каждый израсходованный активный центр – один или больше одного.

- В первом случае общее число активных центров остается неизменным, и реакция протекает с постоянной (при данных температуре и концентрации) скоростью, т.е. стационарно.
- Во втором случае число активных центров непрерывно возрастает, цепь разветвляется и реакция самоускоряется.

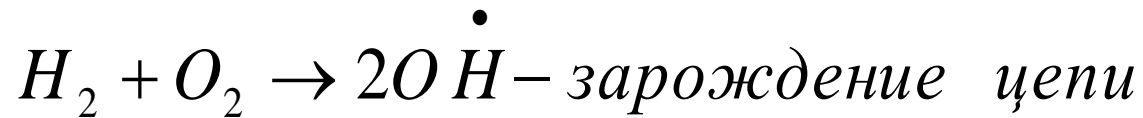
- Различие состоит в том, что при тепловом механизме в реагирующей смеси накапливается тепло, а при цепном механизме – активные центры.
- Цепное воспламенение принципиально может осуществляться при постоянной температуре без заметного разогрева смеси.

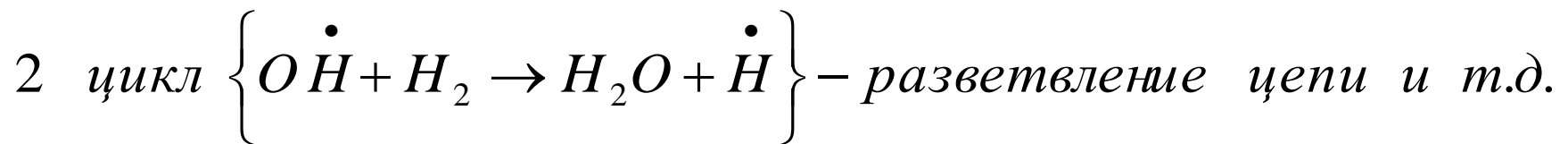
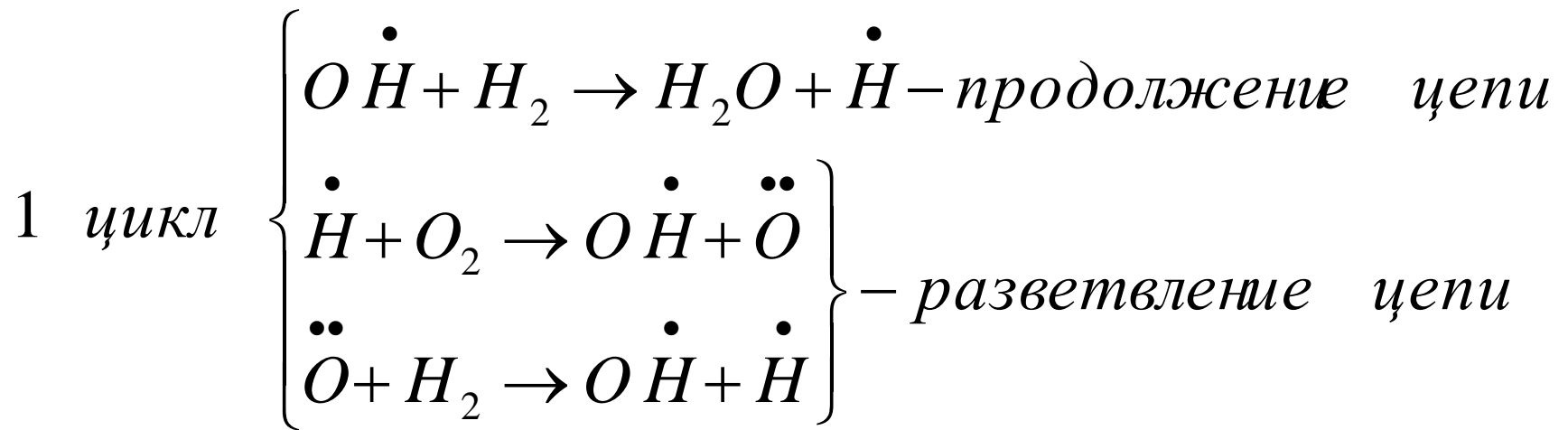
Пример.

Окисления водорода (взрыв гремучего газа).

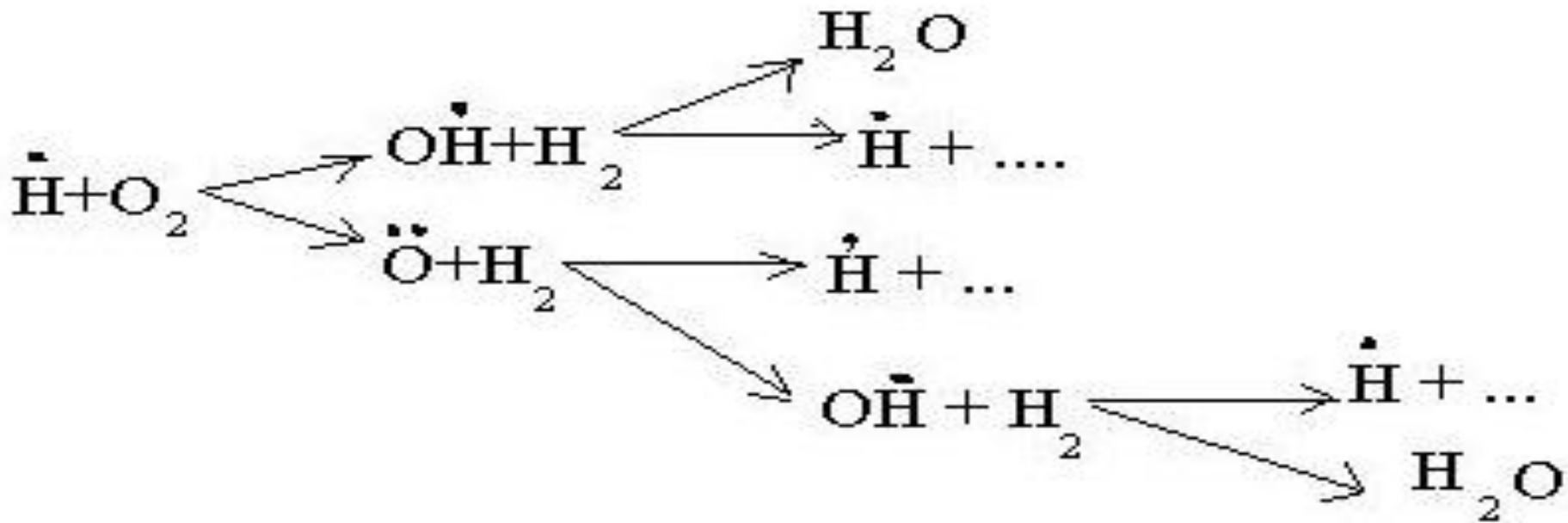


- Реакция протекает по схеме:





Разветвление цепи проходит при следующих реакциях:

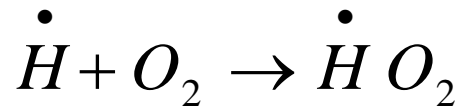


за один цикл превращений каждый вступающий в реакцию атом водорода вызывает образование двух молекул воды и трех новых атомов водорода.

- Обрыв цепей проходит либо на стенке:



- либо в объеме: с образованием малоактивного радикала HO_2 .



- Причинами обрыва цепи в объеме смеси является:
- 1) побочная реакция активного центра с примесями, содержащимися в смеси;
- 2) рассеивание активной частицей избыточной химической энергии при столкновениях с неактивными молекулами.

Обрыв цепи на стенках реакционного сосуда объясняется адсорбцией активных центров на его поверхности.

Условием ускорения реакции является в данном случае превышение числа разветвления цепей над числом их обрывов.

Цепные реакции могут протекать и при полном отводе тепла, т.е. в изотермических условиях, тогда как при тепловом механизме реакция должна была бы затухнуть.

По **цепной теории** появление тепла – только следствие процесса, а не причина возникновения горения

Зажигание

- **Зажигание** – это процесс инициирования начального очага горения в горючей смеси за счет ввода в смесь извне высокотемпературного источника тепловой энергии.

Происхождение источника **зажигания** может быть различным:

1. нагрев (накаленное тело),
2. химическая реакция (пламя, тепловые жиры),
3. электрический разряд (электрические и электростатические искры),
4. механическое трение (зажигание спички, искры при заточке инструмента),
5. соударение (кремень) твердых тел.

Поджигание заключается в быстром локальном разогреве горючей смеси, который приводит к резкому протеканию реакции в разогретом объеме.

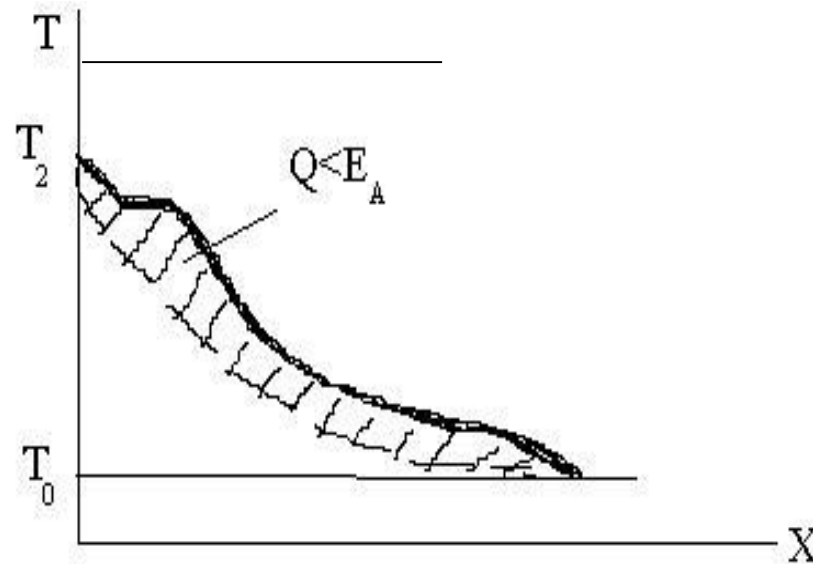
Зажигание при контакте с накалиной поверхностью происходит, если температура этой поверхности превышает некоторое предельное значение, называемое **температурой зажигания**.

Схема теплового воспламенения по Вант-Гоффу

Распространение тепла от источника поджигания:



а) В инертной среде: в данном случае теплота просто отводится в холодную инертную среду с температурой T_0 ;

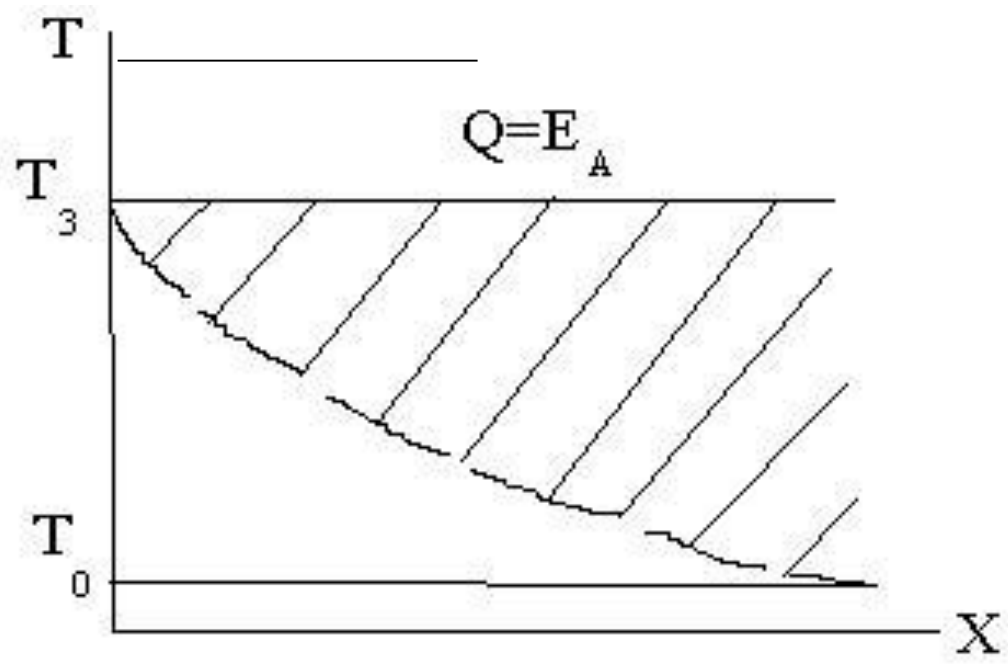


б) В среде, способной к экзотермической реакции, но T_2 недостаточна для возникновения прогрессивного процесса разогрева и самоускорения реакции, т.е. принесенная энергия меньше энергии активации.

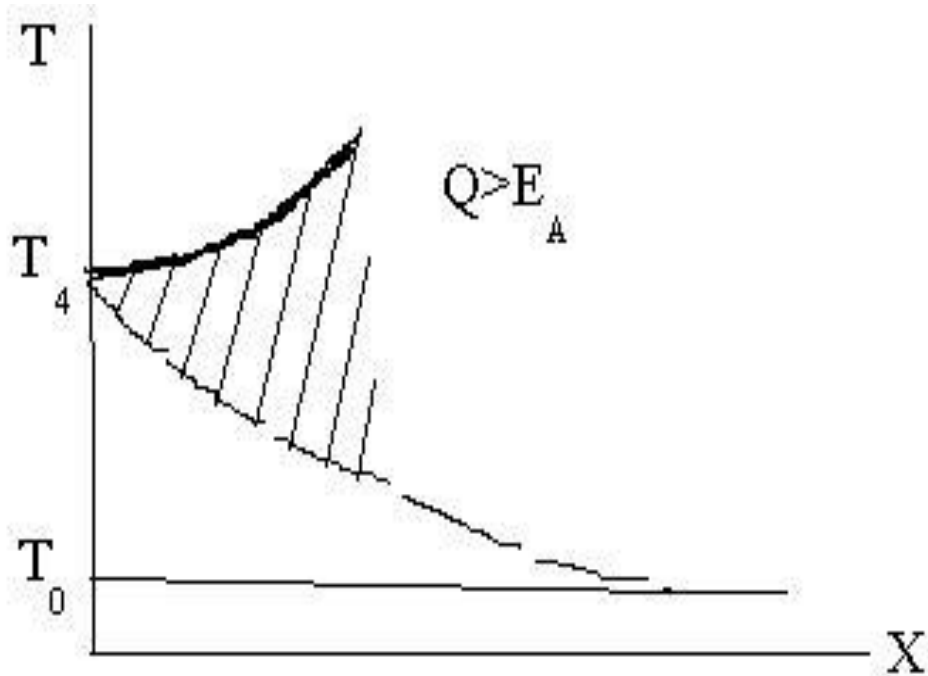
•

в) В горючей смеси, когда T_3 достаточна для самоускорения реакции и воспламенения, т.е. внесенная энергия равна энергии активации. При этих условиях формируется очаг горения.

$T_3 = T_{\text{зажигания}}$ – предел определяющий область воспламенения от медленно затухающей реакции.



г) В горючей смеси, когда $T_4 > T_{\text{зажигания}}$.
Скорость реакции крайне быстро
возрастает, самоускоряется и приводит к
взрыву



- Температура зажигания горючей смеси всегда выше температуры самовоспламенения. Это обусловлено разными условиями теплоотвода из зоны реакции: при самовоспламенении смесь окружена высоконагретыми стенками, а при зажигании – холодными.

Не всякий высокотемпературный источник вызывает в горючей смеси очаг пламени. Пламя появляется лишь в том случае, если энергия, выделяющаяся из источника превышает некоторую величину, называемую **минимальной энергией зажигания**.

- .

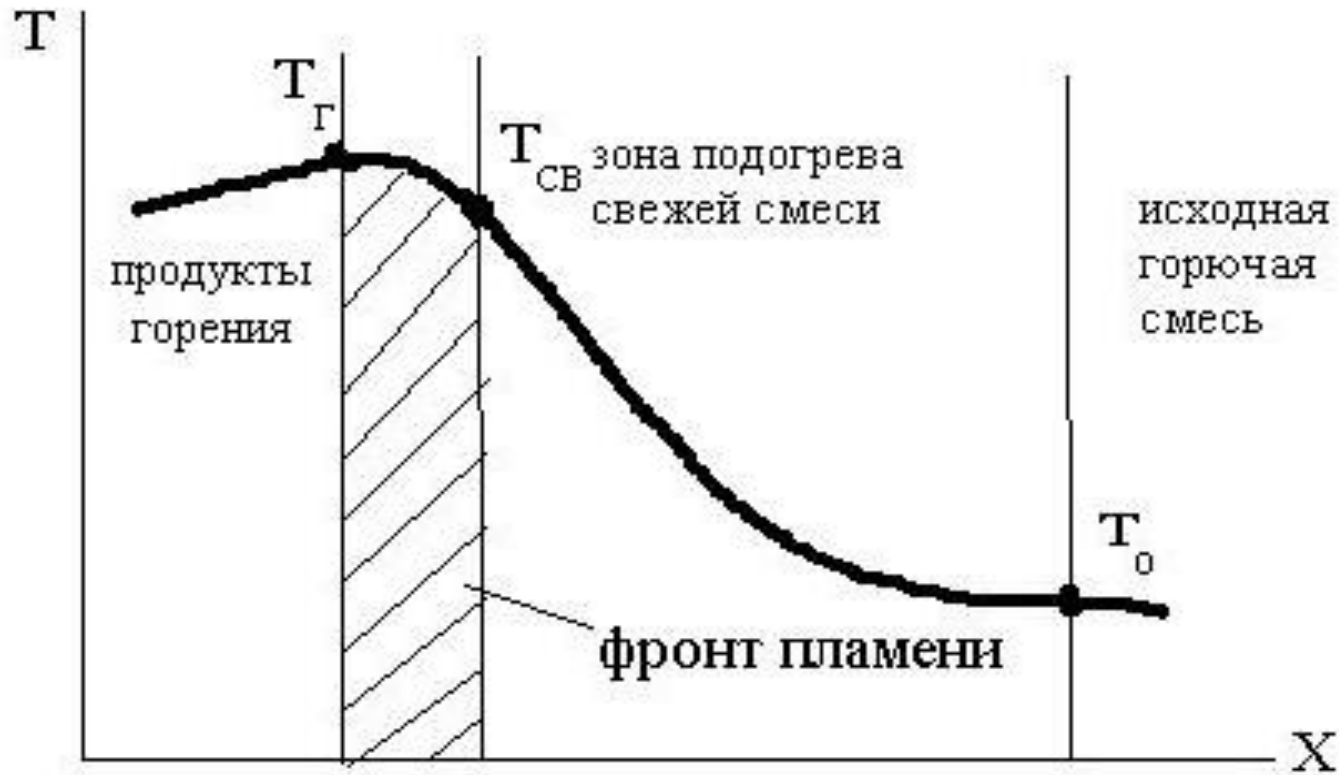
- Энергии зажигания должно быть достаточно для создания устойчивого горения, т.е. передачи тепла от горящих первых слоев горючей смеси исходным слоям, и повышение температуры до температуры горения T_r .
- При температуре горения создается стационарный самоподдерживающийся режим распространения пламени, т.е. процесс горения.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ.

- При адиабатическом сгорании, весь запас химической энергии горючей системы переходит в тепловую энергию продуктов реакции.
- Температура продуктов адиабатического сгорания не зависит от скорости реакций, протекающих в пламени, а лишь от их суммарного теплового эффекта и теплоемкостей конечных продуктов. Эта величина называется **адиабатической температурой горения T_r** .

- У большинства горючих смесей величина T_r лежит в пределах 1500-3000° К.
- T_r – максимальная температура продуктов реакции в отсутствие внешнего подогрева. Фактическая температура продуктов сгорания может быть только меньше T_r в случае возникновения тепловых потерь.

- Согласно тепловой теории горения, разработанной советскими учеными Я.Б. Зельдовичем и Д.А. Франк-Каменецким, распространение пламени происходит путем передачи тепла от продуктов горения к несгоревшей (свежей) смеси.



Распределение температур в газовой смеси с учетом тепловыделения от химической реакции и теплопроводности

- Фронт пламени, т.е. зона, в которой происходит реакция горения и интенсивный саморазогрев сгорающего газа, начинается при температуре самовоспламенения $T_{св}$ и заканчивается при температуре T_r

- Перед распространяющимся вправо фронтом пламени находится свежая смесь, а сзади – продукты горения. Считается, что в зоне подогрева реакция протекает настолько медленно, что выделением тепла пренебрегают.

- Процесс теплопередачи при стационарном распространении пламени не приводит к потерям тепла и понижению температуры по сравнению с T_r непосредственно за фронтом пламени. Теплоотвод из каждого сгорающего слоя газа при поджигании соседнего, еще не нагретого, скомпенсирован аналогичным количеством тепла, ранее полученным в поджигающем слое при его собственном поджигании.

- Дополнительное тепло начального поджигающего импульса заметно не искажает стационарного режима горения, так как его роль все более уменьшается по мере увеличения количества сгоревшего газа.

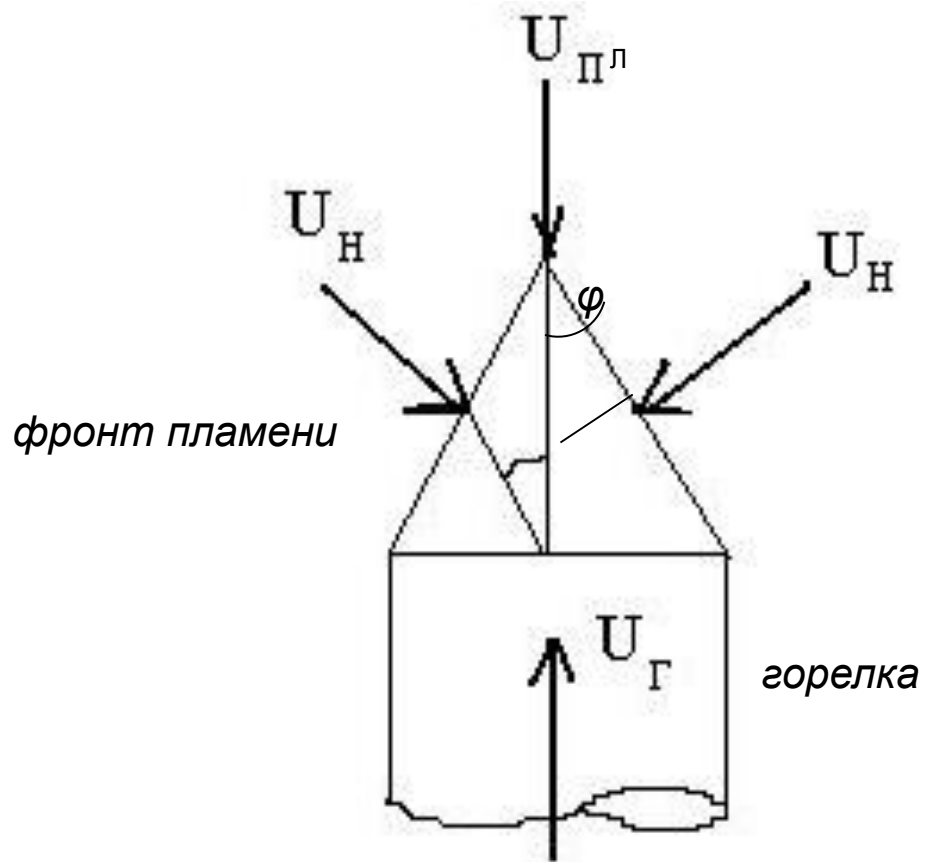
- Продукты сгорания теряют тепло только в результате излучения и при соприкосновении с твердой поверхностью. Если излучение незначительно, такое сгорание оказывается практически адиабатическим. Заметные тепловые потери возможны лишь на определенном расстоянии за фронтом пламени.

- Таким образом, инициирование горения газовой смеси в одной точке приводит к нагреву близлежащего слоя, который разогревается путем теплопроводности от продуктов реакции до самовоспламенения. Сгорание этого слоя влечет за собой воспламенение следующего и т.д. до полного выгорания горючей смеси.

- Отводимое из зоны реакции тепло в свежую смесь полностью компенсируется выделением тепла реакции и возникает устойчивый фронт пламени. В результате послойного сгорания фронт пламени перемещается по смеси, обеспечивая распространение пламени.

- Если свежая смесь движется навстречу фронту пламени со скоростью, равной скорости распространения пламени, то пламя будет неподвижным **(стационарным)**.

- Теоретическое обоснование условий распространения пламени можно привести при рассмотрении стационарного пламени, когда скорость его распространения $U_{\text{пл}}$ равна скорости подачи газовой смеси $u_{\text{г}}$:
 $U_{\text{пл}} = u_{\text{г}}$ (рис.



- В данном случае соотношение между нормальной скоростью горения U_n и скоростью распространения пламени $U_{пл}$ выразится уравнением:

- $$U_n = U_{пл} * \sin\varphi.$$

- К свежей смеси от единицы поверхности пламени в единицу времени путем теплопроводности подводится количество тепла:

$$q = \lambda * (T_{\tilde{A}} - \dot{O}_0) * \delta,$$

-
- где: λ - коэффициент теплопроводности;
- δ - ширина фронта пламени.

- Это тепло расходуется на нагрев свежей смеси от начальной температуры T_0 до температуры горения T_r :
- $$q = U_{пл} c \rho (T_r - T_0),$$
- где: c – удельная теплоемкость;
- ρ - плотность смеси.

- С учетом 2 предыдущих уравнений при $U_{пл} = u_r$ скорость распространения пламени определяется соотношением:

- $$U_{пл} = \lambda / c\rho\delta = a / \delta,$$

- где: $a = \lambda / \rho c$ - коэффициент температуропроводности

- Поскольку скорость горения очень сильно зависит от температуры, сгорание основной массы газа происходит в зоне, температура которой близка к T_f .
- Скорость химической реакции, как было рассмотрено определяется уравнением:

$$v_p = Ke^{-E/RT}$$

- Тогда скорость распространения пламени:
- $$U_{пл} = b \exp(-E/RT_f),$$
- где: b – показатель, зависящий от свойств смеси, .

- Таким образом, пламя не сможет распространяться по горючей смеси, если его температура будет ниже теоретической температуры горения на величину превышающую $RT_{ад.г}^2 / E$
- Величина $\Delta T = RT_{г.ад}^2 / E$ - характеристический интервал температур в химической кинетике. Изменение температуры на эту величину приводит к изменению скорости реакции в “e” раз.

- Предельное значение скорости распространения пламени $U_{\text{ПРЕД}}$ определяется соотношением:

$$U_{\text{ПРЕД}} = U_{\text{МАХ}} * \sqrt{e}.$$

- В отличие от рассмотренного случая нормального горения, в реальных условиях взрывов в замкнутом пространстве процесс дефлаграционного горения самоускоряется. Это связано с расширением поверхности горения, возникновением движения газов и повышением давления при горении.

-

Горение в замкнутом объеме.

При горении газов в открытой трубе и в потоке продукты реакции свободно расширяются, давление остается практически постоянным. Сжигание в замкнутом сосуде связано с ростом давления. Это имеет большое значение для решения задач взрывобезопасности. Повышение давления при сгорании в замкнутых аппаратах, а также в помещениях, может приводить к разрушениям и авариям.

- При горении без тепловых потерь (адиабатическом горении) в замкнутом объеме в результате повышения температуры с T_0 до температуры горения T_r и изменения числа грамм-молекул при реакции давление возрастает с P_0 до P_r

- Наибольшее давление развивается не для стехиометрических смесей, хотя они обладают наибольшей теплотой сгорания и создают максимальную T_r , а смеси, обогащенные горючим веществом, которые имеют максимальную скорость горения.
- При дефлаграционном горении давление достигает 7-10 атм., при детонации – намного выше.

- Характерной особенностью процесса сгорания в замкнутом объеме является неравномерность распределения температуры продуктов реакции непосредственно после сгорания.

- Первоначально сгорающая часть горючей смеси, находящаяся в центре сосуда, реагирует при начальном давлении p_0 ;
- последний слой, сгорающий у стенки, реагирует при конечном давлении p .
- Нагревание каждого слоя газа протекает в две стадии: при **химическом превращении и адиабатическом сжатии.**

- Во всех точках объема состав продуктов сгорания и давление одинаковы, конечная температура существенно зависит от последовательности обоих нагревающих процессов.
- При адиабатическом сжатии от давления p_0 до давления p рост температуры от T_0 до T определяется уравнением Пуассона :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

- где $\gamma = c_p/c_v$

- Конечная температура продуктов сгорания будет выше в том случае, если газ сначала нагревается при химическом превращении, а затем его температура возрастает при сжатии по уравнению, чем в случае обратной последовательности обоих процессов.

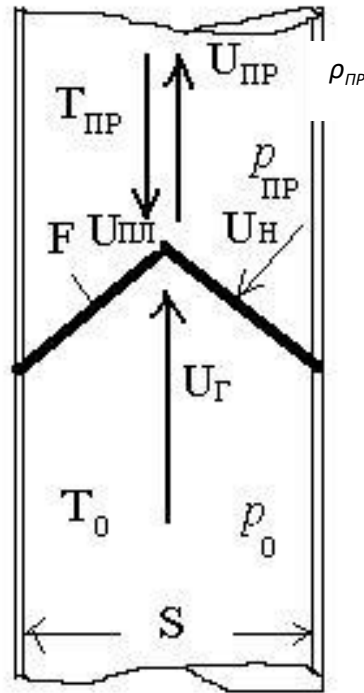


Движение газов при горении

- Расширение газов в пламени (по закону Гей-Люссака) приводит к тому, что горение всегда сопровождается движением газов.
- ρ_r – плотность исходной среды,
- $\rho_{пр}$ – плотность продуктов горения,
- $u_{пр}$ - скорость по отношению к неподвижному фронту пламени,
- u_n - скорость горючей смеси

- Закон сохранения массы при горении:
- $u_n * \rho_g = u_{пр} * \rho_{пр}$
- Величина $u_{пр}$ превосходит нормальную скорость пламени во столько раз, во сколько плотность исходной среды больше плотности продуктов сгорания.
- Увеличение скорости газового потока при сгорании является следствием расширения газов.

- Абсолютная температура при сгорании повышается в 5–10 раз.
- Если горение происходит при постоянном давлении, газ расширяется в $\rho_0/\rho_{пр}$ раз.
- Рассмотрим горение стационарного фронта пламени в открытой трубе



S – сечение трубы, F – поверхность фронта пламени, ω - скорость исходной горючей смеси, T_0 , - температура и плотность исходной смеси, $U_{\text{н}}$ – нормальная скорость горения, $U_{\text{пл}}$ – скорость распространения пламени, $U_{\text{пр}}$ – скорость продуктов горения, $T_{\text{пр}}$, - температура и плотность продуктов горения.

Так как пламя располагается неподвижно,

$$\omega = U_{\text{ПР}}$$

Например, на 1 см^2 поверхности фронта пламени F поток приносит $\omega \text{ см}^3/\text{с}$ горючей смеси.

Её масса равна $\omega \rho_{\Gamma}$.

Соответственно от этого участка отводится $U_{\text{ПР}}$ $\text{см}^3/\text{с}$ продуктов сгорания с массой $U_{\text{ПР}} \rho_{\text{ПР}}$. Тогда по закону сохранения масс (выше уравнение) при $\omega = U_{\text{ПЛ}}$:

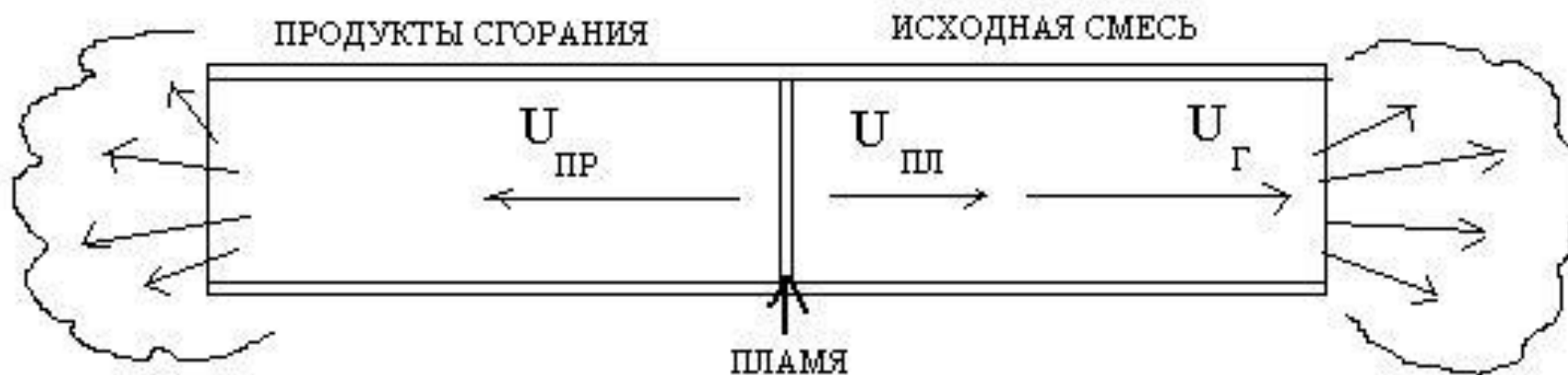
$$U_{\text{ПР}} = U_{\text{ПЛ}} * \rho_{\Gamma} / \rho_{\text{ПР}}$$

- Таким образом, объемная скорость продуктов сгорания превышает скорость горения во столько раз, во сколько плотность исходной среды больше плотности продуктов горения.

- С другой стороны, если на 1 см^2 поверхности фронта пламени сгорает U_H $\text{см}^3/\text{с}$ смеси, то на всей площади F сгорает $U_H * F \text{ см}^3/\text{с}$.
- Объем сгорающего газа равен объемной скорости газового потока $\omega * S \text{ см}^3/\text{с}$. Тогда $U_H * F = \omega * S$, или $\omega = U_H * F / S$.

- Получаем **закон площадей**:
скорость распространения пламени в трубе
будет во столько раз больше нормальной,
во сколько поверхность пламени
превосходит поперечное сечение трубы.

- Если рассматривать неподвижную горючую смесь, то при распространении фронта пламени резко нагретые газы не успевают расширяться, и в зоне горения резко повышается давление, которое «распирает» и выталкивает газы в обе стороны от пламени, причем выталкиваются не только продукты горения, но и возникает движение исходной смеси впереди фронта пламени, как на рисунке



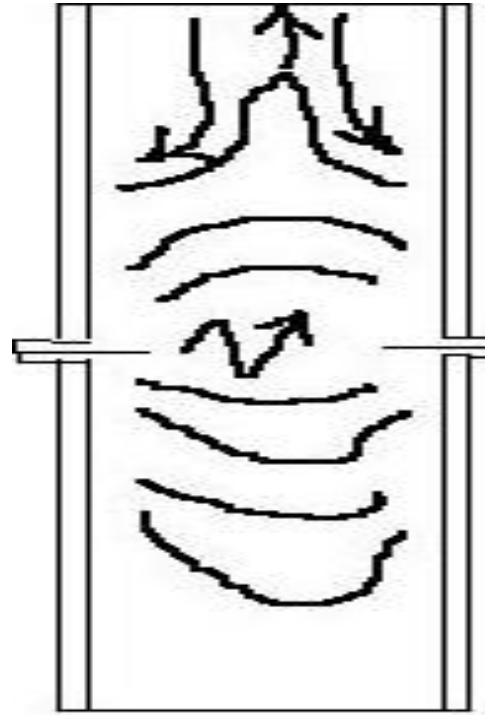
Скорость газов возрастает по мере сгорания исходной смеси и соответственно, давления газов.

- При этом с одного конца трубы выбрасываются сжатые раскаленные сгоревшие газы, а с другого выталкивается сжатая исходная смесь, которая взрывообразно воспламеняется от выброшенного пламени в атмосфере помещения с последующей ударной волной, пожаром и разрушением.

Факторы ускорения горения

- Различные режимы дефлаграционного горения отличаются только скоростью распространения пламени в связи с неодинаковым развитием поверхности фронта пламени.

- Горение первоначально неподвижного газа всегда осложняется внешними возмущающими воздействиями, искажающими форму пламени. Важнейшими из них являются сила тяжести, трение и турбулизация горячей смеси.



Поджигании в середине вертикальной трубы. Тяжелая исходная смесь располагается выше легких продуктов сгорания. При этом возникают конвективные потоки движения исходной смеси вниз, а продуктов горения – вверх. Под их влиянием фронт пламени растягивается и горение ускоряется.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЗРЫВЕ

Взрыв – внезапное изменение физического или химического состояния вещества, сопровождающееся крайне быстрым превращением (выделением) энергии.

- Основные виды исходной энергии взрыва:
- 1) **химическая энергия;**
- 2) **атомная энергия (ядерная энергия) – удельная энергия (энергия на единицу веса) при ядерных взрывах в 10^7 – 10^8 раз выше удельной химической энергии;**
- 3) **электрическая энергия – взрыв может возникнуть при искровом разряде или быстром разряде через тонкую проволоку; молния является примером подобного рода взрыва в природе;**

- **4) кинетическая энергия движущихся тел – при соударениях тел, движущихся с большими скоростями, может внезапно выделиться тепловая энергия, достаточная для превращения части вещества в нагретый сжатый газ, что приводит к взрыву. Подобного рода взрывы возникают при падении крупных метеоритов;**
- **5) энергия сжатых газов – взрывы баллонов со сжатыми газами, паровых котлов – примерами являются вулканические взрывы;**

- б) внезапный переход ***потенциальной энергии упругих деформаций*** в энергию движения среды представляет собой своеобразный взрыв, протекающий без какого-либо участия сжатых газов. Большинство землетрясений являются взрывами такого типа.

- Наиболее изученными и имеющими важнейшее практическое значение являются взрывы, связанные с внезапным выделением **химической энергии**, возникающие при весьма быстром химическом превращении с выделением теплоты и образованием нагретых сжатых газов.

Возникновение взрыва

В химических системах взрыв может возникнуть:

цепным или

тепловым путем,

от удара и трения,

от взрыва другого заряда (в частности, от капсуля-детонатора).

- **Сущность теплового взрыва**

вскрыта акад. Н.Н. Семеновым и заключается в том, что при определенных условиях в веществе нарушается тепловое равновесие: приход тепла реакции становится больше теплоотдачи. В результате в системе начинается лавинообразное нарастание скорости реакции и температуры вплоть до появления пламени и возникновения **взрыва.**

- Возникновение **взрыва** при ударе связано с появлением местных микроскопических разогревов, приводящих к развитию микроочагов горения.
- В химических системах **взрыв** обычно возникает в некоторой части системы и затем распространяется на всю систему.

- При поджигании взрывчатого вещества сначала возникает медленное горение взрывчатого вещества. На открытом воздухе процесс может полностью пройти в виде медленного горения, без развития местного повышения давления, **без развития взрыва.**

Если же горение происходит в условиях замкнутого или полужамкнутого объема, то возникшее повышение давления может привести к существенному ускорению горения и развитию **взрыва.**

При сильном ударе по взрывчатому веществу одновременно возникают очаги разогрева и весьма высокое давление, что способствует возникновению **взрыва**.

Если местное повышение давления станет большим, то образуется ударная волна, способная передавать разложение от слоя к слою, возникает **детонация** – явление распространения по взрывчатому веществу экзотермической химической реакции, возбуждаемой ударной волной.

Режимы взрывчатых превращений

Все многообразие взрывчатых веществ и составов на их основе представляет собой ряд **энергетических материалов (ЭМ)**.

В отечественной литературе также используется термин **взрывчатые вещества – (ВВ)** и **взрывчатые материалы (ВМ)**. ЭМ – химические соединения, находящиеся в нормальных условиях в одном из известных агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном.

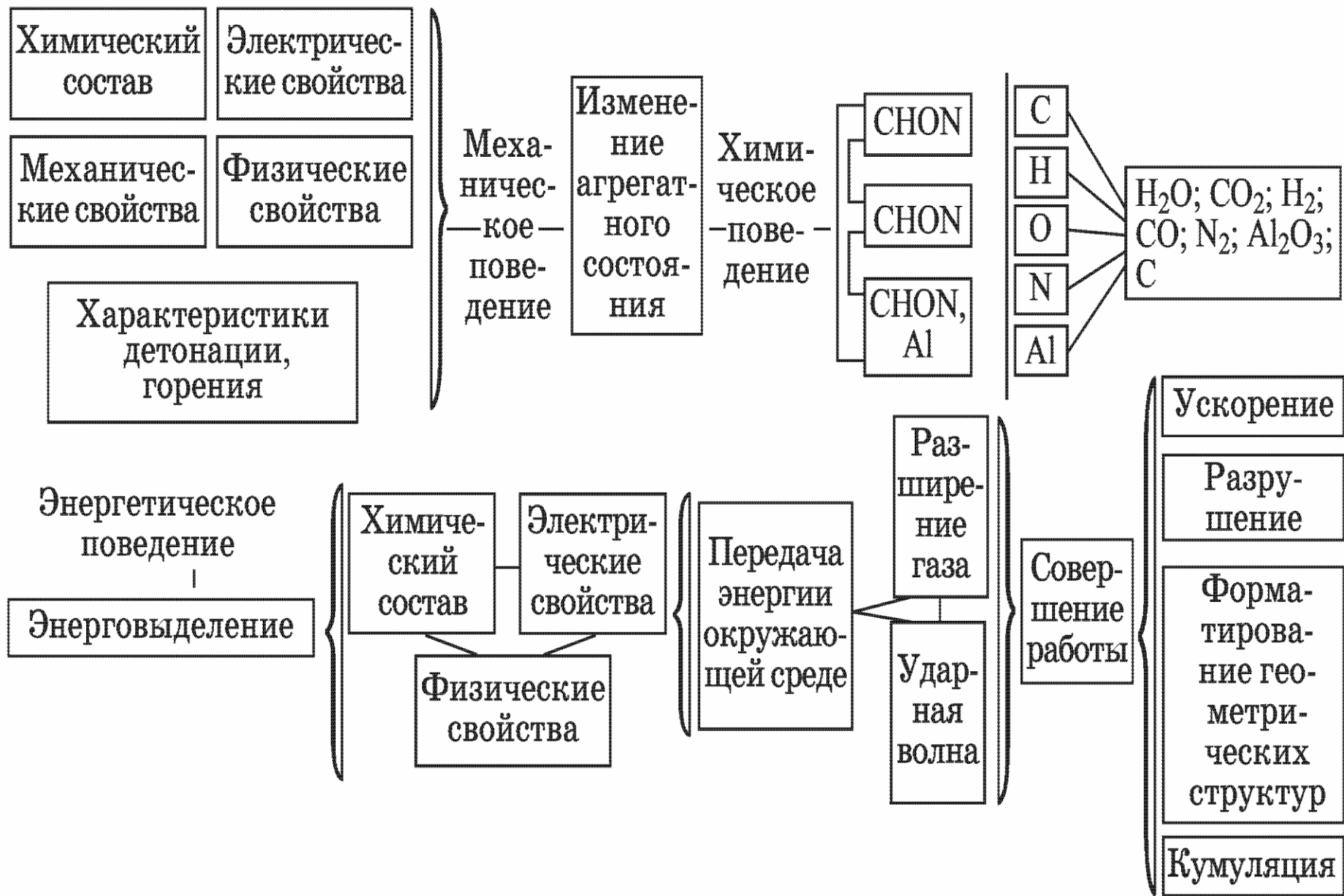


Рис. Поведение взрывчатых материалов

Для **ЭМ** режим энерговыделения определяет энергетическое поведение системы, что сопровождается обязательным изменением агрегатного состояния системы.

- Вещество из твердого, жидкого или газообразного состояния переходит обязательно в газообразное состояние.
- В ряде случаев не исключено присутствие конденсированной фазы, парообразных или даже твердых составляющих.

Газообразное вещество, в зависимости от режима энергосвободения и динамики фазового перехода, называют **продуктами горения (ПГ), продуктами детонации (ПД) или продуктами взрыва (ПВ)**, когда не определен в основных чертах режим **взрывчатого превращения (ВП)**.

- Переход от исходного состояния к конечному – процесс, сложный, многоступенчатый по отношению к метастабильным состояниям, которые проходит система.
- Указанный переход от исходного, начального состояния к конечному и составляет существо режимов ВП.

Внешнее воздействие, приводящее к выделению потенциальной энергии, называют **иницированием**.

Общим для всех режимов в конденсированных системах являются **выделение энергии и фазовый переход**.

Однако механизм перехода, определяющие факторы, пространственно-временная газодинамическая картина течения, существенно отличаются.

Выделяют следующие режимы ВП:

- **нормальное** послойное **горение** (НГ) – горение, распространяющееся с постоянной скоростью с неизменным профилем температуры и концентрации;
- **конвективное горение** (КГ) – разновидность горения твердых энергетических материалов, обладающих газодинамической пористостью. Процесс ведется струями сгоревшего вещества. Конвективное горение возникает при достижении давления срыва нормального горения, $P_{кр}$;

- частный случай **преддетонационного волнового процесса (ПВП)**
низкоскоростная детонация (НСД),
волновой процесс с малой долей
разложения непосредственно за фронтом
волны сжатия;
- **нормальная детонация (НД)** –
сверхзвуковой стационарный комплекс,
состоящий из ударной волны и химической
реакции за ней (рис.).

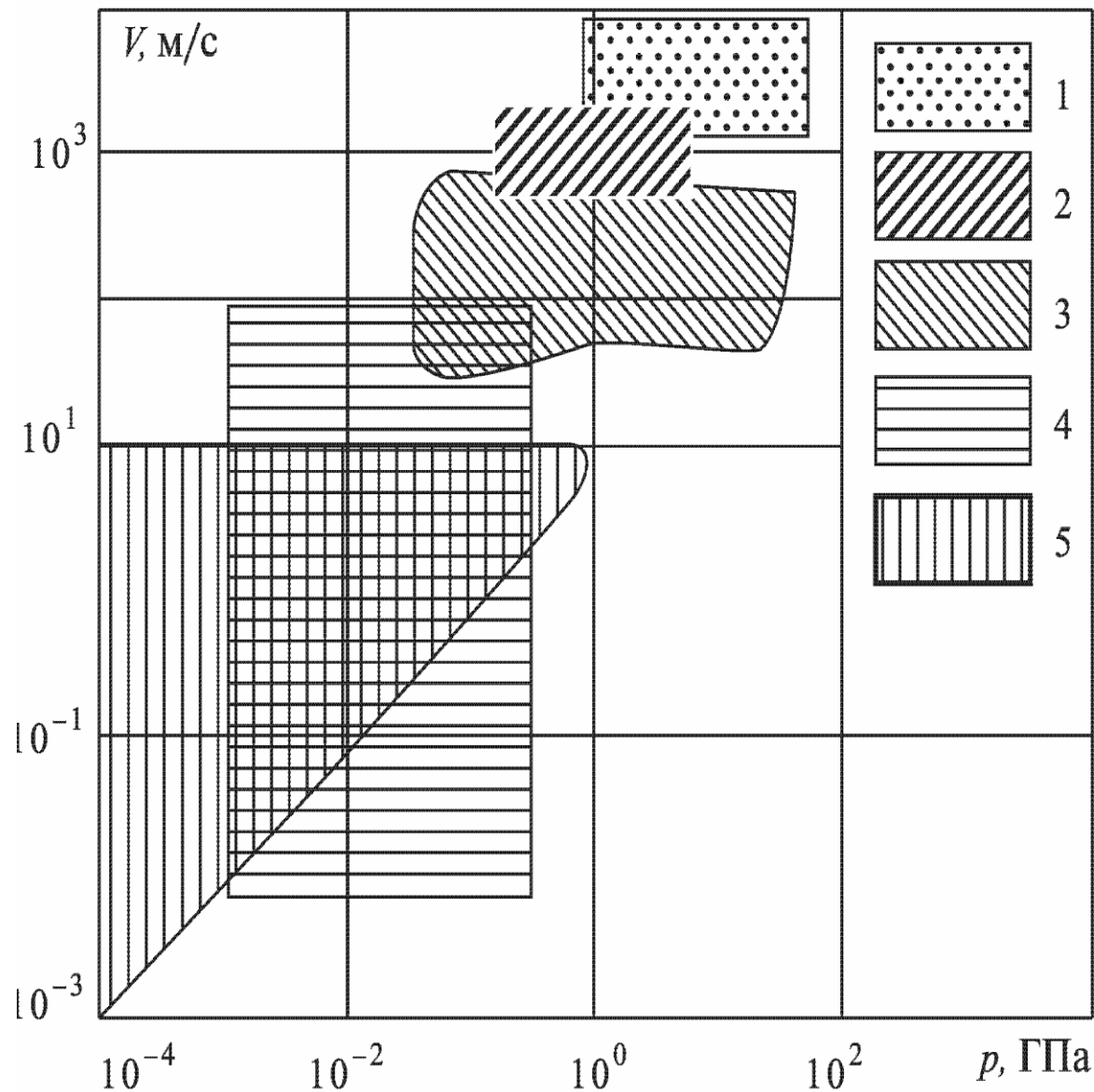


Рис. Ориентировочные диапазоны существования режимов: 1 – детонация; 2 – НСД; 3 – детонационно-подобный взрыв; 4 – конвективное горение; 5 – послойное (нормальное) горение; p – давление; V – скорость фронта.

- Режимы ВП отличаются передачей энергии в направлении распространения и механизмом инициирования химической реакции во фронте процесса.
- Практическую ценность в большей степени представляют два процесса: послойное горение (**нормальное горение**) и нормальная **детонация (стационарная детонация)**.

- Наиболее естественно реализуются стационарные режимы НГ и НД.
- Для КГ и НСД необходимы специальные условия, диапазон которых относительно узок.
- 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 ВП: давление, скорость, тем короче время его протекания.

- **Нормальное горение** – механизм передачи энергии и распространения процесса определяется молекулярной теплопроводностью, волновые эффекты полностью отсутствуют, внешние условия позволяют надежно управлять процессом.
- **Конвективное горение** – процесс ведется фильтрацией горячих ПГ из зоны горения вглубь нереагирующего вещества, роль волновых процессов существенна лишь в зоне горения, роль внешних условий в управлении параметрами режима ограничена.

- ***Низкоскоростная детонация***
возбуждается и поддерживается слабыми волнами сжатия, генерирующими реакцию в локальных областях (очагах), физико-механическая структура заряда является определяющим фактором, наличие оболочки способствует, а в ряде случаев и определяет возможность распространения процесса.

- **Нормальная детонация** ведется совместным энерговыделением за счет локального и гомогенного разогрева за фронтом сильной ударной волны.
- **Взрыв взрывчатых веществ (ВВ)** – это быстрое химическое превращение вещества, протекающее с выделением большого количества тепла и образованием газов.

- Для того чтобы протекать в форме взрыва, химическая реакция должна удовлетворять четырем основным условиям:
 - 1) экзотермичность;
 - 2) образование газов;
 - 3) большая скорость;
 - 4) способность к самораспространению.

- ***Экзотермичность***

превращения ВВ в продукты взрыва может иметь разные причины и определяется тем, что прочность связей между атомами в продуктах превращения значительно больше, чем в самом ВВ. Следовательно, способность к экзотермической реакции зависит от химической структуры вещества.

- По Вант-Гоффу химическая инертность углеродной связи делает возможным существование термодинамически неустойчивых соединений, образование которых из элементов связано со значительной затратой энергии, поэтому эти соединения способны распадаться с выделением тепла.

- Главное практическое значение в современной взрывной технике имеют органические вещества, содержащие NO_2 – группу, связанную с углеродом непосредственно (нитросоединения), через азот (нитроамины) и через кислород (нитроэфиры).

- Основная часть теплового эффекта при взрыве таких соединений получается за счет окисления углерода и водорода, содержащихся в их молекулах, кислородом нитрогруппы

Скорость реакции и способность ее к самораспространению

Характерной особенностью ВВ является способность вызванной в них локальной химической реакции в известных условиях к неограниченному самораспространению в результате тепловой волны, передаваемой тем или иным путем (теплопроводностью, ударной волной и т. д.).

Тепловая волна, в свою очередь,
поддерживается химической реакцией,
которую она вызывает.

Таким образом, взрывчатость может быть
достигнута как за счет большой
экзотермичности реакции, так и за счет
малой устойчивости молекулы.

- Обычно стремятся использовать насколько возможно первый фактор потому, что величина теплового эффекта реакции определяет и действие взрыва, а также потому, что малая устойчивость молекулы увеличивает опасность производства и применения ВВ.

Образование газов.

Скорость передачи энергии от слоя к слою в ВВ путем распространения скачка давления (ударной волной) несравненно больше скорости теплопередачи. Соответственно быстрее распространяется и химическая реакция (так называемая детонация взрывчатого вещества). Необходимым условием такого режима распространения реакции является наличие среди ее продуктов газов.

- Большая скорость реакции обеспечивает ту огромную мощность, которая является характерным признаком взрыва.

Так, уголь горит на воздухе без всякого взрыва, угольная пыль (взвесь) – взрывается.

- Способность химического превращения к самостоятельному распространению является также важнейшей характеристикой ВВ с точки зрения реальной возможности его технического применения.

Классификация взрывных явлений

Теоретические модели	Природные взрывы	Преднамеренные взрывы	Случайные взрывы
<p>Идеальный точечный источник:</p> <ul style="list-style-type: none"> – в идеальном газе; – в реальном газе <p>Автомодельный источник (источник с бесконечно большим энерговыделением)</p> <p>Сфера с мгновенным энерговыделением (взрывающаяся сфера)</p> <p>Сфера с плавным энерговыделением</p>	<p>Молнии</p> <p>Вулканы</p> <p>Метеориты</p>	<p>Ядерные взрывы</p> <p>Взрывы конденсированных ВВ:</p> <ul style="list-style-type: none"> – промышленных ВВ; – военных ВВ; – пиротехнических ВВ <p>Взрывы топливно-воздушных облаков</p> <p>Ружейные и пушечные взрывы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – у дульного среза; – у сброса безоткатного орудия <p>Электрические искры</p> <p>Взрывающиеся проволочки</p>	<p>Взрывы конденсированных ВВ:</p> <ul style="list-style-type: none"> – в непрочной оболочке или без нее; – в прочной оболочке <p>Взрывы при горении в замкнутом объеме без избыточного давления газов и паров пылевзвесей</p> <p>Взрывы емкостей с газом под давлением:</p> <ul style="list-style-type: none"> – при простых авариях; – при горении; химической реакции;

Поршень:
– с постоянной скоростью;
– ускоряющийся;
– с конечным ходом

Волна энергосвечения:
– при горении с постоянной скоростью

Поршень:
– с постоянной скоростью;
– ускоряющийся;
– с конечным ходом

Волна энергосвечения:
– при горении с постоянной скоростью

– у сброса безоткатного орудия
Электрические искры
Взрывающиеся проволочки
Лазерные искры

Взрывы конденсированных ВВ:
– в непрочной оболочке или без нее;
– в прочной оболочке

Взрывы при горении в замкнутом объеме без избыточного давления газов и паров пылевзвесей

Взрывы емкостей с газом под давлением:
– при простых авариях;
– при горении;
– с последующим горением;
– при выходе из-под контроля химической реакции;
– при выходе из-под контроля ядерного реактора

Характеристика аварийных взрывов

ВНИИТБХП анализа аварий следует, что основное их количество (81 %) связано с ведением химико-технологических процессов,

13 % с подготовкой оборудования к ремонту, ремонтными работами или приемом оборудования из ремонта и

6 % – по другим причинам

Наиболее характерные опасности химических производств:

- образование взрывоопасного облака парогазовоздушных смесей над территорией предприятия и близлежащих жилых районов, а также в объеме помещений производственных зданий;
- образование взрывоопасных парогазовых смесей в аппаратуре и инициировании их внутренними источниками воспламенения в аппаратуре и трубопроводах;

- образование жидких или твердых взрывоопасных продуктов и накопление их в аппаратуре, а также инициирование взрыва внутренними источниками воспламенения;
- образование взрывоопасных пылевоздушных смесей в производственных помещениях и в аппаратуре и инициирование взрыва внутренними и внешними источниками воспламенения;

- проявление внешних источников воспламенения, инициирование взрыва парогазовых и жидкостных технологических выбросов.

Основные понятия

- ***Взрывчатые вещества (ВВ) – химические соединения или смеси веществ, способные к быстрому, самораспространяющемуся превращению, с выделением большого количества тепла и образованием газообразных продуктов.***

Классификация взрывчатых веществ

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

ПО ВИДУ
ВЗРЫВЧАТОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ

инициирующие;
бризантные;
метательные;
пиротехнические;
составы

ПО АГРЕГАТНОМУ
СОСТОЯНИЮ

газообразные;
взрывчатые смеси;
жидкие;
твердые

ПО ХИМИЧЕСКОМУ
СОСТАВУ

индивидуальные;
смесевые

По виду взрывчатого превращения (или по условиям перехода горения в детонацию) ВВ делят на четыре группы:

- I-я группа – *инициирующие или первичные ВВ,*
- II-я группа – *бризантные или вторичные ВВ,*
- III-я группа – *метательные ВВ (пороха, твердые ракетные топлива);*
- IV-я группа – *пиротехнические составы.*

- Физической основой для разделения ВВ на четыре группы является характеристика устойчивости горения и склонности перехода горения в детонацию.

I-я группа. Отличительной особенностью иницирующих ВВ (ИВВ)

является их высокая чувствительность к внешним воздействиям.

Удар, пламя или искра приводят к возникновению взрыва этих веществ.

Характерным видом ВП для индивидуальных взрывчатых веществ (ИВВ) является детонация, так как горение очень легко и быстро (за время 10⁻⁶–10⁻⁸ с) переходит в детонацию.

ИВВ применяют для изготовления двух типов средств инициирования ВП: средств детонирования или возбуждения детонации и средств возбуждения горения.

Типичными представителями индивидуальных ИВВ являются: гремучая ртуть; азид свинца; тетразен и др.

- ***II-я группа. Отличительной особенностью типичных бризантных (вторичных) ВВ является***

низкая чувствительность к возбуждению детонации при таких внешних воздействиях, как слабый удар, трение, искра и луч пламени, но в то же время высокая способность детонировать под действием взрыва детонатора, содержащего небольшую массу ИВВ.

- Характерным, штатным режимом ВП бризантных ВВ является детонация, которая возбуждается ударными волнами, создаваемыми детонаторами,
- ударом быстролетящих (со скоростью 1 км/с и более) металлических тел,
- взрывом специальных зарядов (промежуточных детонаторов), что обуславливает безопасность обращения с ВВ этой группы.

- Вторичные ВВ обладают среди ВВ всех групп наибольшими бризантностью и фугасностью и поэтому используются в тех случаях, когда требуется обеспечить преимущественно бризантное или фугасное действие взрыва.

- ***III-я группа. Метательные ВВ (МВВ)***

предназначены для метания тел в ствольных системах или создания реактивной тяги в ракетных двигателях.

Они не чувствительны к внешним воздействиям, за исключением теплового, в качестве штатного режима ВП должны иметь устойчивое послойное горение, обладать высоким метательным действием.

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 в 8 степени– 10^9 в 9 степени Па, а твердые ракетные топлива – до 10^{10} Па.

- В настоящее время в ствольных системах применяют в основном нитроцеллюлозные пороха, на основе нитроклетчатки, пластифицированной каким-либо растворителем.
- В пороха вводят также специальные добавки, увеличивающие срок хранения и улучшающие характеристики горения.

- Твердые ракетные топлива делают либо на основе баллиститных порохов, либо в виде смесевых твердых топлив, и они состоят из окислителя, мощного бризантного ВВ, горючего и связующего.

- Окислителями обычно являются перхлораты или нитраты аммония, а горючими – алюминиевая пудра или связующее. В качестве связующего чаще используют полимеры, обычно каучукоподобные.
- Основное отличие метательных и бризантных ВВ определяется не химическим составом, а физической структурой этих веществ.

- ***IV-я группа. К пиротехническим составам (ПС), т. е. веществам, которые при горении дают световые, тепловые, дымовые, реактивные и звуковые эффекты относятся вещества не являющиеся взрывчатыми.***
- Однако большинство ПС могут претерпевать ВП (а некоторые из них детонировать с сильным, бризантным действием), и поэтому их относят к ВВ.

- ПС чувствительны к удару, трению, но менее чувствительны, чем вторичные ВВ и пороха, к лучу пламени.
- Наиболее распространенным видом ВП для ПС является послойное горение (более быстрое, чем у порохов).

Реже применяется конвективное, взрывное горение, и лишь в специальных случаях возбуждают детонацию ПС.

- Большинство ПС, кроме горючего, содержит окислитель и некоторые другие специальные компоненты.
- В качестве горючих используют металлы Al, Mg, Zr, Ti, алюминиевомагниевый сплав с магнием, углеводородные смеси, углеводы.

- Окислителем обычно являются оксиды металлов Fe_3O_4 , MnO_2 , BaO_2 , PbO_2 ,
- Pb_3O_4 или кислородсодержащие соли NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , KClO_4 , KCl_3 .
- Окислителями могут служить и бескислородные соединения: гексахлорэтан C_2Cl_6 , фторопласт-3. Часто догорание веществ происходит лишь благодаря кислороду воздуха, а иногда и весь процесс сгорания горючего обеспечивается полностью только кислородом воздуха.

- По виду достигаемого эффекта ПС делятся на осветительные составы,
- фотосмеси, трассирующие составы, сигнальные составы, составы инфракрасного излучения, маскирующие дымообразующие составы, зажигательные составы.

- ***К индивидуальным ВВ относят***
химические соединения, у которых при
внешних воздействиях происходит разрыв
химических связей в молекулах
с последующей рекомбинацией атомов в
конечные продукты взрыва (ПВ),
в результате чего горючие элементы
соединяются с окислительными.
Образование ПВ в этом случае можно
рассматривать как внутримолекулярное
окисление.

- Индивидуальные ВВ преимущественно являются органическими соединениями, содержащими одну или более групп NO_2 , из которых на практике чаще используют азотнокислые эфиры (нитроэфиры) и нитросоединения.

Индивидуальные ВВ преимущественно являются органическими соединениями, содержащими одну или более групп NO_2 , из которых на практике чаще используют азотнокислые эфиры (нитроэфиры) и нитросоединения.

К индивидуальным соединения относятся:

нитросоединения, среди которых наибольшее значение имеют полинитросоединения ароматического ряда и их производные, например, тринитротолуол (тротил), тринитрофенол, тринитроксиллол, тринитробензол (ТНБ), динитронафталин и другие;

нитроамины,

например, циклотриметилентринитроамин
(гексоген),

циклотетраметилентетранитроамин

(октоген), тринитрофенилметилнитроамин

(тетрил), этилендинитроамин (эдна),

динитрооксидиэтилнитрамин(дина) и

другие;

- **эфиры азотной кислоты многоатомных спиртов и углеводов**, например, пентаэритриттетранитрат (ТЭН), глицеринтринитрат, или нитроглицерин, диэтиленгликольдинитрат, нитроцеллюлоза или пироксилин, и другие;
- **соли азотной кислоты**, например, *нитрат аммония*;
- **соли гремучей кислоты**, например, *гремучая ртуть*;
- **соли азотистоводородной кислоты**, например, *азид свинца*.

- второй группы – **взрывчатые смеси** – представляют собой композиции, состоящие, по крайней мере, из двух химически не связанных между собой веществ.

Обычно один из компонентов относительно богат кислородом, а во втором, либо кислорода недостаточно для внутримолекулярного окисления, либо вовсе нет (углеводы, металлы – алюминий, магний).

- Взрывчатые смеси часто готовят из соединений, способных окисляться (горючих), и веществ, содержащих значительные количества окислителей (кислорода).

При взрывчатом превращении элементы горючего окисляются за счет кислорода, содержащегося в окислителе.

В качестве компонентов смесей применяют как ВВ, так и вещества, которые сами по себе невзрывчатые.

Важнейшими классами смесей являются:

- пороха – баллиститные, пироксилиновые, смесевые;
- \square нитроглицериновые ВВ (динамиты) – смеси нитроглицерина, большей частью желатинированного небольшими количествами нитроцеллюлозы, с азотнокислыми солями и горючими веществами;
- аммиачно-селитренные ВВ – смеси, например хлората калия, перхлоратов калия или аммония с горючими веществами;

- смеси и сплавы нитросоединений и других ВВ, например, сплавы тротила с гексогеном;
- дымный порох – смеси селитры, серы и угля;
- оксидквиты – твердые пористые горючие вещества, пропитанные жидким кислородом;
- жидкие смеси, например, концентрированной азотной кислоты, четырехоксида азота или других жидких окислителей с жидкими горючими

- Существуют и другие подходы в классификации ВВ и составов на их основе, например:
- – по функциональному типу взрывного устройства, в котором используется тот или иной состав: заряды для кумулятивных, осколочно-фугасных устройств и т. д.;
- – по технологии изготовления заряда: литье, прессование, изготовленные методом вальцевания, экструзии, шнекованием;

- – по условиям применения: воздушный, подводный подрыв, подземный (воронкообразование), взрыв в замкнутом объеме.
- – по способу передачи энергии окружающей среде, механизму формирования поражающего элемента (кумулятивная струя, взрывоформирующий элемент, осколкообразование);
- – по характеру технологической операции, выполняемой с использованием энергии взрыва (сварка взрывом, штамповка взрывом, компактирование)

Характеристика взрывчатых веществ

- *Чувствительность взрывчатых веществ.*
- **Внешнее воздействие, результатом которого является взрывное превращение, протекающее в той или иной форме, называют начальным, или инициирующим, импульсом.**

В таблице приведены данные о температуре вспышки и чувствительности к удару некоторых ВВ.

Взрывчатое Вещество	Процент взрывов при падении груза в 10 кг с высоты 25 см	температура вспышки, °С
Тротил	4..8	290
Тетрил	50-60	200
Гексоген	70-80	230
ТЭН	100	215
Аммонит № 6	20-30	280
Гремучая ртуть		180
Азид свинца		300

- ***Стойкость ВВ*** – способность сохранять физические и химические свойства при длительном хранении.
- ***Энергия взрывчатого превращения и действия взрыва*** – максимальная работа, которая может быть произведена взрывом, определяются теплотой взрывчатого превращения, объемом и составом газообразных продуктов реакции.

- При оценке механического эффекта взрыва обычно различают ***дробящее действие (бризантность), проявляющееся в непосредственной близости к заряду и фугасное действие***

Характеристика взрывчатых веществ

Название ВВ	Теплота взрыва, ккал/кг	Объем продуктов взрыва (при 0° и 1 ат.), л/кг	Скорость детонации (при максимальной плотности), м/с	Обжатие свинцового цилиндра (при плотности 1 г/м ³), мм	Расширение свинцовой бомбы, см ³
Тротил	1000	750	7000	16	285
Тетрил	1100	740	7400	18	340
Гексоген	1300	890	8400	22	480
Аммонит № 6	1020	900	4500	14...18	370
Нитроглицерин	1530	720	8000	23	520
Бездымный порох	600...1200	750...940	—	—	—
Дымный порох	660	280	—	—	—

Химические реакции взрывных превращений

- Органические ВВ, как правило, состоят из углерода, водорода, кислорода и азота. Следовательно, в продуктах взрыва могут содержаться следующие газообразные и твердые вещества: CO_2 , H_2O , N_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4
- и другие углеводороды: NH_3 , C_2N_2 , HCN , NO , N_2O , C . Если в состав ВВ входят сера или хлор, то в продуктах взрыва могут содержаться соответственно SO_2 , H_2S , HCl и Cl_2 .

В случае содержания в составе ВВ металлов, например, алюминия или некоторых солей (например, нитрата аммония NH_4NO_3 , нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; хлоратов – хлората бария $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, хлората калия KClO_3 ; перхлоратов – аммония NHClO_4 и др.) в составе продуктов взрыва встречаются оксиды, например Al_2O_3 , карбонаты, сульфиты, сульфиды, хлориды...

- Наличие и количество тех или иных продуктов взрыва в первую очередь зависит от кислородного баланса состава ВВ.
- **Кислородный баланс характеризует соотношение между содержанием во взрывчатом веществе горючих элементов и кислорода.**

Вычисляют кислородный баланс обычно как разность между весовым количеством кислорода, содержащегося во ВВ, и количеством кислорода, потребным для полного окисления горючих элементов, входящих в его состав.

- Расчет ведут на 100 г ВВ, в соответствии, с чем кислородный баланс
- выражают в процентах. Обеспеченность состава кислородом характеризуется кислородным балансом (КБ) или кислородным коэффициентом a_k ,
- которые в относительных величинах выражают избыток или недостаток
- кислорода для полного окисления горючих элементов до высших оксидов,
- например, CO_2 и H_2O .

- Если ВВ содержит как раз столько кислорода, сколько нужно для полного окисления входящих в его состав горючих элементов, то кислородный баланс его равен нулю.
- Если избыток – КБ положителен,
- при недостатке кислорода – КБ отрицателен. Сбалансированность ВВ по кислороду соответствует КБ – 0; $a_k = 1$.

- Если ВВ содержит углерод, водород, азот и кислород и описывается
- уравнением $C_aH_bN_cO_d$, то величины кислородного баланса и кислородного
- коэффициента могут определяться по формулам

$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{12a + b + 14c + 16d} \cdot 100, \%,$$

$$\alpha_{\text{К}} = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}},$$

a, b, c, d – число атомов соответственно С, Н, N и О. В химической формуле ВВ; 12, 1, 14, 16 – округленные до целого числа атомной массы соответственно .

Знаменатель определяет молекулярную массу ВВ: $M=12a+b+14c+16d$.

С точки зрения безопасности производства и эксплуатации (хранения, транспортирования, применения) ВВ большинство их рецептур имеют отрицательный кислородный баланс.

По кислородному балансу все ВВ подразделяются на три группы:

- ***I группа – ВВ с положительным кислородным балансом:*** углерод окисляется до CO_2 , водород до H_2O , азот и избыток кислорода выделяются в элементарном виде.

II группа – ВВ с отрицательным кислородным балансом, когда кислорода недостаточно для полного окисления компонентов до высших оксидов и углерод частично окисляется до СО (но все ВВ превращаются в газы).

III группа – ВВ с отрицательным кислородным балансом, но кислорода недостаточно для превращения всех горючих компонентов в газы (в продуктах взрыва имеется элементарный углерод).

Расчет состава продуктов взрывчатого разложения ВВ с положительным кислородным балансом (I группа ВВ)

При составлении уравнений реакций взрыва ВВ с положительным кислородным балансом руководствуются следующими положениями:

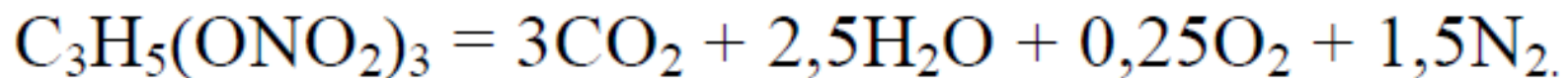
- углерод окисляется до углекислоты CO_2 , водород до воды H_2O ,
- азот и избыток кислорода выделяются в элементарном виде (N_2 , O_2).

Пример 1. Составить уравнение реакции (определить состав продуктов взрыва) взрывчатого разложения индивидуального ВВ. Нитроглицерин: $C_3H_5(ONO_2)_3$, $M = 227$.

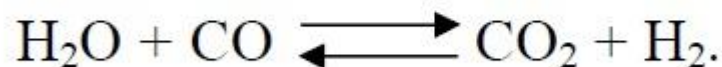
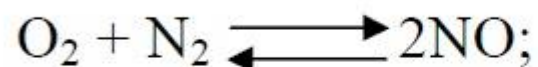
Определяем величину кислородного баланса для нитроглицерина:

$$KB = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{M} \cdot 100 = \frac{\left[9 - \left(2 \cdot 3 + \frac{5}{2} \right) \right] \cdot 16}{227} \cdot 100 = 3,5\%$$

- КБ>0 Запишем уравнение реакции:



- Кроме основной реакции протекают реакции диссоциации:



- Но так как $K_B = 3,5$ (намного больше нуля) – реакции смещены в сторону образования CO_2 , H_2O , N_2 , следовательно доля газов CO , H_2 и NO в продуктах взрывчатого разложения незначительна и ими можно пренебречь.

- 2. Составить уравнение реакции взрывчатого разложения смесевого
- ВВ: аммонала, состоящего из 80 % аммиачной селитры NH_4NO_3 ($M = 80$),
- 15 % тротила $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ ($M = 227$) и 5 % алюминия Al (а.м. $M = 27$).

- Расчет кислородного баланса и коэффициента α_k смесевых ВВ ведут следующим образом:
- вычисляют количество каждого из химических элементов, содержащихся в 1 кг смеси и выражают его в молях.
- Затем составляют условную химическую формулу для 1 кг, смесевого ВВ, аналогичную по виду химической формуле для индивидуального ВВ и далее
- ведут расчет аналогично выше приведенному примеру.

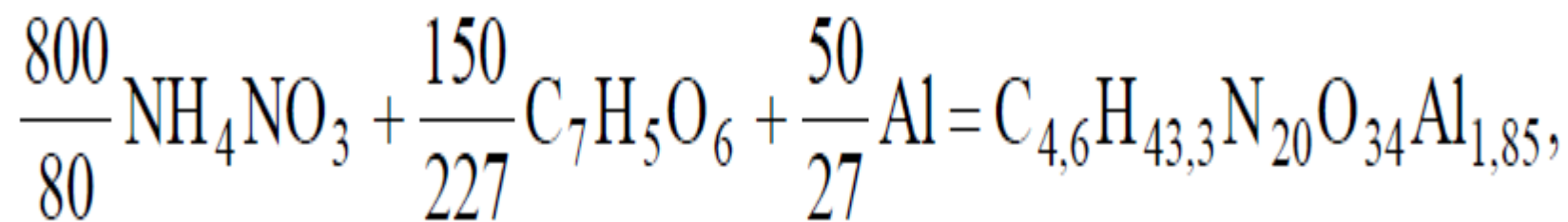
Если в смесевом ВВ содержится алюминий, то уравнения для определения величин КБ и α_k имеют следующий вид:

$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e \right) \right] \cdot 16}{1000} \cdot 100, \%$$

$$\alpha_k = \frac{d}{2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e},$$

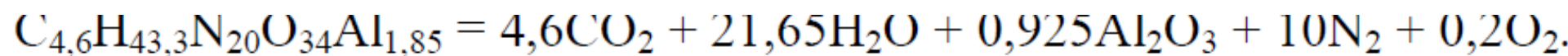
e – число атомов алюминия в условной формуле.

1. Рассчитаем эл. состав 1 кг аммонала и запишем его условную хим.формулу:



$$\text{КБ} = \frac{\left[34 - \left(2 \cdot 4,6 + \frac{43,3}{2} + \frac{3}{2} \cdot 1,85 \right) \right] \cdot 16}{1000} \cdot 100 = 0,6 \text{ \%}.$$

2. Записываем уравнение реакции разложения аммонала:



- ***Расчет состава продуктов взрывчатого разложения ВВ с отрицательным кислородным балансом (II группа ВВ)***

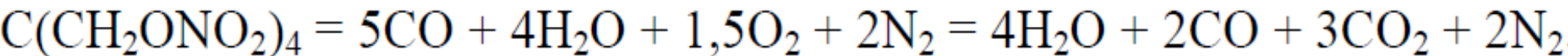
при составлении уравнений реакций взрывчатого разложения ВВ II группы необходимо учитывать следующие особенности:

- водород окисляется до H_2O ,
- углерод окисляется до CO ,
- оставшийся кислород окисляет часть CO до CO_2 ,
- азот выделяется в виде N_2 .

- **Пример.** Составить уравнение реакции взрывчатого разложения пентаэритриттетранитрата (тэна) $C(CH_2ONO_2)_4$, $M = 316$. Кислородный баланс равный – 10,1%.

- Из химической формулы тэна видно, что кислорода до полного окисления водорода и углерода недостаточно (для 8 водородов необходимо 4 ат. кислорода, чтобы превратить в $\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2\text{O}$) (для 5 атомов углерода необходимо 10 атомов кислорода, чтобы превратить в $\text{CO}_2 = 5\text{CO}_2$) итого требуется: $4 + 10 = 14$ атомов кислорода, а их всего 12 атомов.

- 1. Составляем уравнение реакции разложения тэна:



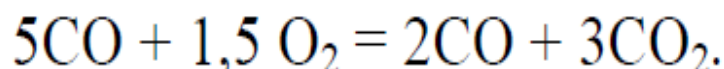
- Для определения величины коэффициентов CO и CO₂:
- $5\text{CO} + 1,5\text{O}_2 = x\text{CO} + y\text{CO}_2$,
- $x + y = n$ – сумма атомов углерода,
- $x + 2y = m$ – сумма атомов кислорода,

ИЛИ

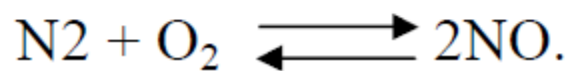
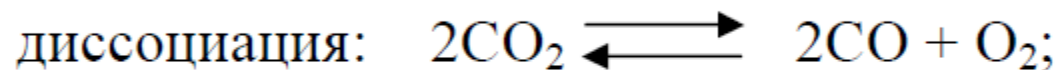
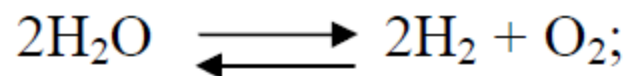
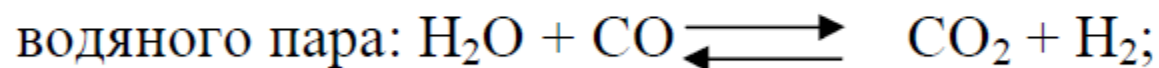
$$\begin{cases} x + y = 5 \\ x + 2y = 8 \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} x = 5 - y \\ x = 8 - 2y \end{cases}$$

$$\text{или } 5 - y = 8 - 2y; \quad y = 8 - 5 = 3; \quad x = 5 - 3 = 2.$$

Таким образом, коэффициент при CO $x = 2$; при CO_2 $y = 3$, т. е.

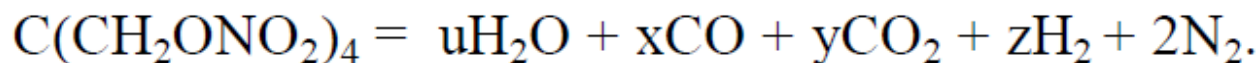


Вторичные реакции (диссоциации):



2. Для оценки погрешности рассчитаем состав продуктов реакции взрывчатого разложения с учетом наиболее существенной из вторичных реакций – реакции водяного пара ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Уравнение реакции взрывчатого разложения тэна представим в виде:



Температура взрывчатого разлива тэна примерно 4000 К.
Соответственно константа равновесия водяного пара [6]:

$$K_p = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x \cdot u}{y \cdot z} = 8,148.$$

Записываем и решаем систему уравнений:

$$\frac{x \cdot u}{y \cdot z} = 8,148,$$

$x + y = 5$ (см. выше) – число атомов углерода;

$2z + 2y = 8$ – число атомов водорода;

$x + 2y + u = 12$ – число атомов кислорода.

Преобразование системы уравнений сводится к получению квадратного уравнения $ay^2 + by + c = 0$:

$$7,15y^2 - 12,45y - 35 = 0.$$

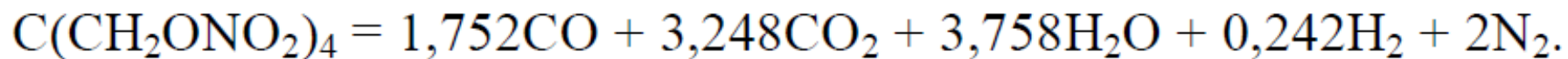
Решение его имеет вид:

$$y_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

$$y = \frac{12,45 + \sqrt{12,45^2 + 4 \cdot 7,15 \cdot 35}}{2 \cdot 7,15} = 3,248,$$

$y = 3,248$, тогда $x = 1,752$; $z = 0,242$; $u = 3,758$.

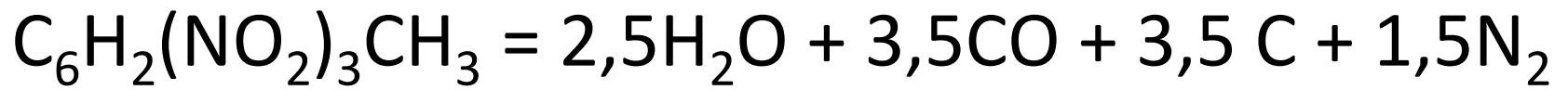
Таким образом, уравнение реакции принимает вид:



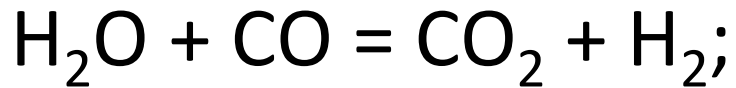
Пример. Составить уравнение реакции взрывчатого разложения тринитротолуола (тротила, тола) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

Молярная масса $M = 227$; КБ = $-74,0\%$.

Из формулы видим, что кислорода недостаточно для окисления углерода и водорода: для полного окисления водорода необходимо 2,5 атома кислорода, неполного окисления углерода – 7 атомов (всего 9,5 по сравнению с имеющимися 6 атомами). В этом случае уравнение реакции разложения тротила имеет вид:



Вторичные реакции:



Объем продуктов взрывчатого разложения

- Газообразные продукты взрыва являются тем непосредственным агентом, при помощи которого выделяющаяся энергия превращается в работу.
- Наряду с этим знание объема и состава газообразных продуктов взрыва позволяет рассчитать максимальную температуру, которая могла быть достигнута при этом.

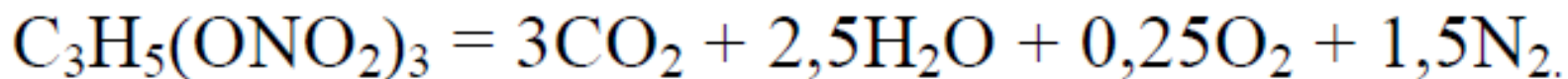
Объем продуктов взрыва одного килограмма ВВ определяется по формуле

$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \dots n_{\text{N}_2})}{n_{\text{ВВ}} \cdot M}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

- где $V_{\mu} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ – объем 1 кмоль газа (при 0 С и 101325 Па);
- $n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \dots n_{\text{N}_2}$ и $n_{\text{ВВ}}$ – число n молей диоксида углерода, оксида углерода, паров воды, других газообразных компонентов продуктов взрыва, азота и исходного ВВ в уравнении реакции взрывчатого разложения.

Примеры (для ВВ, рассмотренных в предыдущем разделе).

1. Определить объем продуктов взрыва 1 кг нитроглицерина $C_3H_5(ONO_2)_3$. Уравнение реакции взрывчатого разложения:

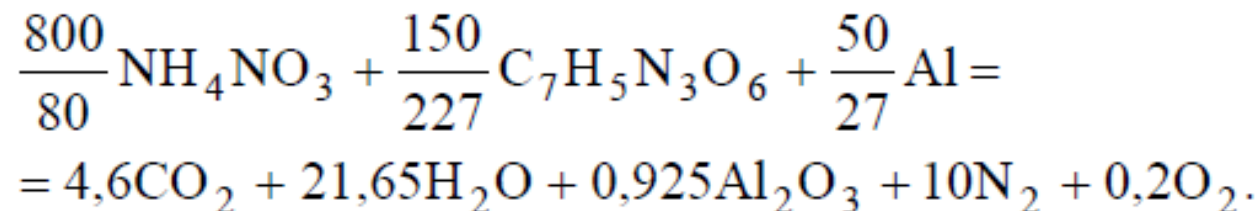


Определяем объем:

$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2})}{n_{ВВ} \cdot M} = \frac{22,4(3 + 2,5 + 0,25 + 1,5)}{1 \cdot 227} = 0,715 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Рассчитать объем газообразных продуктов взрыва для аммонала, состоящего из аммиачной селитры,

тротила и алюминия. Уравнение реакции:



$$V_0 = \frac{V_{\mu} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2})}{l_1 \cdot M_1 + l_2 \cdot M_2 + \dots l_n \cdot M_n}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где l_1, l_2, \dots, l_n – число кмоль веществ и соединений, входящих в состав смесевого ВВ; M_1, M_2, \dots, M_n – молекулярные массы соответствующих компонентов ВВ.

Объем газообразных продуктов:

$$V_0 = \frac{22,4(4,6 + 21,65 + 10,0 + 0,2)}{10 \cdot 80 + 0,66 \cdot 227 + 1,85 \cdot 27} = \frac{22,4 \cdot 37,45}{1000} = 0,839 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

- 3. Вычислить объем газообразных продуктов взрыва 1 кг тротила $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$.
- Уравнение его взрывчатого разложения:



Определяем объем газообразных продуктов:

$$V_0 = \frac{22,4(2,5 + 3,5 + 1,5)}{1 \cdot 227} = 0,740 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Твердые частицы углерода в объем продуктов не включаются.

Теплота и температура взрыва

- Механическую работу взрыва производят расширяющиеся газообразные продукты взрывчатого превращения, нагретые до высокой температуры за счет теплоты, выделившейся при этом превращении.

- Теплота взрыва, а также объем образовавшихся газов позволяют оценить возможную работоспособность (**фугасное действие**) ВВ.
- Знание теплоты взрыва с учетом плотности ВВ и скорости детонации позволяет судить о разрушающем действии взрыва на среду в непосредственной близости от заряда (**бризантное действие**).

Теплота взрыва

- Теплота (количество тепла) – внутренняя энергия системы, которая самопроизвольно переходит от тел более нагретых, к телам менее нагретым путем теплопроводности или теплоизлучения.

- ***Теплота взрыва*** – количество тепловой энергии, выделяющейся при взрывном превращении (горении или детонации) определенной массы ВВ.
- В технике за единицу массы при расчетах теплоты взрыва принимают 1 кг.
- Размерность теплоты взрыва кДж/кг.
- Для определения теплоты взрыва применяются два метода: расчетный и экспериментальный.

- **Теплоту взрыва** рассчитывают на основе закона Гесса, согласно которому «тепловой эффект химического превращения системы зависит только от начального и конечного ее состояния и не зависит от промежуточных состояний, т. е. от пути перехода».

- На основании этого закона выделившаяся при взрыве теплота равна разности теплот образования исходного вещества и конечных продуктов:
 - $Q_v = Q_1 - Q_2,$
- где Q_1 – сумма теплот образования продуктов взрыва; Q_2 – теплота образования ВВ.
- Значения теплот Q_1 и Q_2 приведены в [6]. При расчетах теплоты взрыва применяют несколько методов.

- *1. Основной метод определения теплоты взрыва индивидуальных ВВ.*
- При вычислении теплоты взрыва по этому методу используют следующие исходные данные:
 - теплоты образования ВВ;
 - теплоты образования продуктов взрыва;
 - уравнение реакции взрывчатого разложения.

- Теплота взрыва 1 кг ВВ определяется по формуле

$$Q_v = \frac{\sum_{j=1}^k n_j Q_{vj} - Q_{VВВ}}{M} \cdot 1000, \text{ кДж/кг},$$

где n_j – число молей j -го продукта взрывчатого разложения в уравнении реакции; Q_{vj} – теплота образования j -го продукта взрывчатого разложения при постоянном объеме, кДж/моль; $Q_{VВВ}$ – теплота образования ВВ при постоянном объеме, кДж/моль; M – масса ВВ, численно равная его молярной массе, кг/моль.

Последовательность расчета теплоты взрыва:

- написать уравнение взрывчатого разложения;
- найти значения Q_{vj} и Q_{vBB} по таблицам;
- при необходимости произвести пересчет теплот образования веществ Q_p (при постоянном давлении) в Q_v (при постоянном объеме);
- рассчитать теплоту взрыва данного ВВ.

Пересчет Q_p в Q_v осуществляется по формуле

$$Q_v = Q_p + q = Q_p + 0,58 \cdot n, \text{ ккал/моль,}$$

где 0,58 – множитель, представляющий собой выраженную в ккал работу расширения 1 моль газов при их нагревании от 0° до 18 °С, связанного с изменением объема при постоянном давлении равном 101325 Па; n – число молей ВВ и газообразных продуктов соответственно.

- **Пример.** Определить теплоту взрыва 1 кг тэна $C_5H_8N_4O_{12}$. $M = 316$, теплота образования $Q_p = 129,37$ ккал/моль.

- Пишем уравнение реакции взрывчатого разложения:



- Выбираем из таблиц величины теплот образования продуктов разложения:

- вода (газ) H_2O – 57,78 ккал/моль;
- оксид углерода CO – 26,88 ккал/моль;
- диоксид углерода CO_2 – 94,51 ккал/моль;
- азот (газ) N_2 – 0,00 ккал/моль.
- Вычисляем суммарную теплоту образования продуктов взрыва при постоянном давлении:

$$Q_p = 4 \cdot 57,78 + 2 \cdot 26,88 + 3 \cdot 94,51 = 568,72$$

ккал/моль

- Произведем пересчет Q_p в Q_v ВВ (тэна):
 - $Q_{vВВ} = Q_p + 0,58n = 129,37 + 0,58 \cdot 1 = 129,95$ ккал/моль,
 - $4,19 \cdot 129,95 = 544,5$ кДж/моль;
 - $Q_{vпв} = Q_p + 0,58n = 568,72 + 0,58(4 + 2 + 3) = 573,94$ ккал/моль,
 - $4,19 \cdot 573,94 = 2404,81$ кДж/моль.
- Т.к. 1 кал = 4,19 Дж; 1 Дж = 0,239 кал.

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг тэна:

$$Q_v = \frac{Q_{vBB} - Q_{vнB}}{M} \cdot 1000 = \frac{2404,8 - 544,5}{316} \cdot 1000 = 5810 \text{ кДж/кг}.$$

2. Метод Г.А. Авакяна

Данный метод позволяет рассчитать теплоту взрыва индивидуальных веществ, не прибегая к написанию уравнения реакции взрывчатого разложения. В основе метода лежит гипотеза о том, что суммарная теплота образования продуктов взрыва есть однозначная функция кислородного коэффициента ВВ:

$$\alpha_k = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}} \cdot 100, \%,$$

- где a , b и d – число атомов соответственно углерода, водорода и кислорода, входящих в ВВ (условная формула $C_a H_b N_c O_d$).

Теплота взрыва по этому методу определяется по формулам:

$$Q_v = K(94a + 28,7b) - Q_{вв}, \text{ ккал/моль при } \alpha_k \geq 100\%;$$

$Q_v = K(47d + 5,25b) - Q_{vv}$, ккал/моль при $\alpha_k < 100\%$.

где $K = 0,32 \alpha_k^{0,24}$

- k – «коэффициент реализации», согласующий результаты расчета с экспериментальными данными.

- **Пример.** Определить теплоту взрыва 1 кг тэна $C_5H_8N_4O_{12}$; $M = 316$; $Q_p = 129,37$ ккал/моль.

- Определяем α_k (кислородный коэффициент):

$$\alpha_k = \frac{d}{2a + \frac{b}{2}} \cdot 100 = \frac{12}{2 \cdot 5 + \frac{8}{2}} \cdot 100 = 85,7\%$$

- Производим пересчет Q_p в Q_v :

$$Q_{v_{ВВ}} = Q_p + 0,58n = 129,37 + 0,58 \cdot 1 = 129,95 \text{ ккал/моль.}$$

- Вычисляем теплоту взрыва 1 моля тэна:

$$\begin{aligned} Q_V^M &= 0,32 \cdot 85,7^{0,24} (47 \cdot 12 + 5,25 \cdot 8) - 129,95 = \\ &= 0,32 \cdot 2,91 \cdot 606 - 129,95 = 564,31 - 129,95 = 434,36 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Рассчитываем теплоту взрыва 1 кг тэна в размерности СИ:

$$Q_V = 4,19 \frac{Q_V^M}{M} \cdot 1000 = 4,19 \frac{434,36}{316} \cdot 1000 = 5759,4 \text{ кДж/кг.}$$

3. Метод ориентировочного определения теплоты взрыва смесевых ВВ

- Для грубой оценки теплоты взрыва Q_v смесевых веществ можно воспользоваться правилом аддитивности (значение величины целого равно сумме величин частей), полагая, что каждый компонент вносит вклад в теплоту взрыва пропорционально своему содержанию в смеси:

$$Q_v = \sum_{i=1}^n v_i \cdot Q_{v_i}, \text{ кДж/кг,}$$

- где V_i и Q_{Vi} – массовая доля и теплота взрыва i -го компонента в смеси.
- **Пример. Определить теплоту взрыва 1 кг смеси тротила с гексогеном**
- ТГ 50/50 (тротила и гексогена по 50% по массе).
- 1. Из таблицы находим теплоту взрыва Q_{Vi} (ккал/кг) тротила 1010, гексогена 1320.

- 2. Определяем теплоту взрыва смеси ТГ 50/50:

$$Q_V = \sum_{i=1}^n v_i \cdot Q_{v_i}, \text{ кДж/кг, } =$$

- $= 0,5 \times 1010 + 0,5 \times 1320 = 1165 \text{ ккал/моль} =$
 $= 4,19 \times 1165 = 4881,35 \text{ кДж/кг.}$

3. Уточненный метод расчета теплоты взрыва смесевых ВВ.

Последовательность определения:

- составляется условная формула 1 кг смесевого ВВ, $C_a H_b N_c O_d$ с использованием соотношений:

- где n_j – мольная доля j -го компонента смеси;
- составляется уравнение реакции;
- вычисляется молекулярная масса смеси;
- рассчитывается кислородный коэффициент α_k (как по методу Авакяна);
- определяется теплота образования 1 моля смеси по формуле

$$Q_{p_{\text{ВВ}}} = \sum_{i=1}^k n_j Q_{p_j}$$

- определяется теплота взрыва 1 кг смесевого ВВ (по формуле основного метода определения теплоты взрыва индивидуальных ВВ) или (по формуле метода Авакяна).

Температура продуктов взрыва

- Основными термодинамическими характеристиками продуктов взрыва являются удельный объем V , температура T и давление P . Они связаны общим уравнением состояния (уравнение Менделеева-Клайперона для идеальных газов): $pV = nR \cdot T$,

где n – количество молей газообразных продуктов взрыва; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/моль · К.

- **Температура** – один из основных термодинамических параметров, определяющих тепловое состояние вещества, тела, системы тел.
- Согласно молекулярно-кинетической теории, температура системы прямо пропорциональна средней кинетической энергии теплового движения частиц.
- Передача тепла от одного тела к другому может происходить только при наличии разности температур (от более нагретого к менее нагретому).

- Для измерения температуры применяют следующие температурные шкалы:
- абсолютную термодинамическую;
- международную практическую.
- Единицей измерения по абсолютной термодинамической шкале является кельвин (К), а по международной практической – ***градус Цельсия (°C)***.

Соотношение в градусах: $T = t + 273, \text{ К};$

$t = T - 273, \text{ °C}.$

- Теплота взрыва при постоянном объеме определяется по формуле

$$Q_v^M = C_v t_{пв} , \text{ кал/моль}$$

где C_v – суммарная молярная теплоемкость всех продуктов взрыва в интервале температур от нуля до температуры взрыва, кал/моль·град.;

$t_{пв}$ – температура продуктов взрыва, °С.

- Теплоемкость C_V является функцией температуры, ее можно определить по формуле Малляра и Ле Шателье (для температур более 1000 °C):
- $C_V = a + b t_{пв}$, кал/моль·град.
- Тогда теплота взрыва определится выражением:
- $Q_V^M = C_V (a + b t_{пв}) t_{пв}$, кал/моль.

$$t_{\text{ПВ}} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4b Q_V^M}}{2b}, \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Значения теплоемкостей 1 моля продуктов взрыва можно определить, используя следующие выражения, кал/моль·град:

для двухатомных газов (CO , N_2) $C_V = 4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;

для воды $C_V = 4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;

для диоксида углерода $C_V = 9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;

для четырехатомных газов $C_V = 10 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;

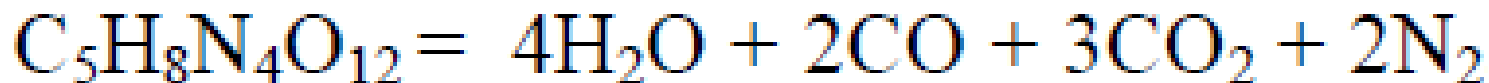
для пятиатомных газов $C_V = 12 + 4,5 \cdot 10^{-4}t_{\text{ПВ}}$;

для твердых продуктов взрыва $C_V = 6,4$.

Порядок определения температуры продуктов взрыва:

- 1) составить уравнение реакции взрывчатого разложения;
- 2) определить теплоту взрыва;
- 3) вычислить теплоемкость продуктов взрыва;
- 4) подсчитать суммарную молярную теплоемкость;
- 5) определить температуру продуктов взрыва.

- **Пример.** Определить температуру продуктов взрыва тэна. Уравнение реакции взрыва тэна:



- Теплота взрыва 1 моля тэна:

$$Q_v^M = Q_{v_{\text{ПВ}}} - Q_{v_{\text{ВВ}}} = (573940 - 129950) = 440000$$

кал/моль.

1. Записываем уравнения для расчета молярных теплоемкостей продуктов взрыва и вычисляем их суммарную теплоемкость:

$$C_V = m(a + vt_{\text{ПВ}}), \text{ кал/моль}\cdot\text{град};$$

$$\text{для } \text{H}_2\text{O}: 4(4,0 + 0,00215t_{\text{ПВ}}) = 16,0 + 0,00880t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{CO}_2: 3(9,0 + 0,0058t_{\text{ПВ}}) = 27,0 + 0,00174t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{CO}: 2(4,8 + 0,0045t_{\text{ПВ}}) = 9,6 + 0,00090t_{\text{ПВ}};$$

$$\text{для } \text{N}_2: 2(4,8 + 0,0045t_{\text{ПВ}}) = 9,6 + 0,00090t_{\text{ПВ}}.$$

$$\text{Суммарная теплоемкость } C_V = a + vt_{\text{ПВ}} = 62,2 + 0,01234 t_{\text{ПВ}}.$$

2. Определить температуру продуктов взрыва тэна:

$$t_{\text{ПВ}} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4b Q_V^M}}{2b} = \frac{-62,2 + \sqrt{62,2^2 + 4 \cdot 0,01234 \cdot 440000}}{2 \cdot 0,01234} = 4006^{\circ} \text{C}.$$

Абсолютная температура продуктов взрыва тэна:

$$t_{\text{ПВ}} = 4006 + 273 = 4279 \text{ К}.$$

- **Давление продуктов взрыва**

- *Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность сил, действующих на элемент поверхности тела нормально к этой поверхности.*
- При равномерном распределении силы F на поверхности площадью S давление P выражается формулой

$$P = \frac{F}{S}, \text{ Н/м}^2.$$

- В технической термодинамике различают давление:
- атмосферное (барометрическое);
- избыточное (манометрическое);
- вакуумметрическое;
- абсолютное.

- ***Атмосферным*** называется гидростатическое давление, оказываемое атмосферой на все имеющиеся в ней предметы. Для измерения атмосферного давления применяют ртутные и металлические барометры, измеряющие давление в миллиметрах ртутного или водяного столба.

- **Избыточное**, сверхбарометрическое давление не является параметром состояния газа и в зависимости от давления окружающей среды может принимать различные значения для одного и того же газа.
- Избыточное давление измеряют специальными приборами – манометрами.

- ***Вакууметрическое давление (разряжение)*** – разность между атмосферным и абсолютным давлением меньше атмосферного (измеряется вакууметрами).
- Под ***абсолютным давлением*** подразумевается полное давление, под которым находится газ (сумма давлений избыточного и окружающей среды).
- ***Давление горения*** – давление создаваемое газообразными продуктами горения ВВ в частично или полностью замкнутой оболочке.

- **Давление продуктов взрыва $P_{\text{ВЗР}}$** – максимальное давление продуктов взрывчатого разложения в объеме самого ВВ, отвечающее как бы мгновенному взрыву всей его массы перед началом расширения продуктов взрыва.

- Давление продуктов взрыва является энергетической характеристикой, по которой сравнивают работоспособность различных ВВ.
- Чем больше величина $P_{\text{взр}}$ при прочих равных условиях, тем большую работу может совершить данное ВВ. Давление продуктов взрыва единицы массы ВВ можно определить аналитическим расчетом или экспериментально.

Расчет величины давления продуктов взрыва

- В практике инженерных расчетов величины $P_{\text{взр}}$ используется уравнение состояния реального газа Ван-Дер-Ваальса:
- $(P + \beta) (V - \alpha) = nRT,$
- где $P = P_{\text{взр}}$ – давление продуктов взрыва, Па;

- β – приращение давления за счет сил взаимодействия между молекулами, уменьшающееся с увеличением температуры; в рассматриваемом случае (для взрыва) температура газообразных продуктов высока, поэтому величиной β пренебрегают, т. е. $\beta = 0$; V – объем, занимаемый продуктами взрыва ВВ, подсчитанный по заданной плотности заряда ВВ $\rho_{ВВ}$ по формуле

$$V = \frac{m}{\rho_{ВВ}}, \text{ м}^3,$$

- где R – газовая постоянная, $R = 8,34$ Дж/моль \cdot К; α – коэффициент (объем газов, сжатых до плотности твердого вещества при взрыве); его величина тем больше, чем выше давление продуктов взрыва:
- $\alpha = 0,001 V_0, \text{ м}^3,$
- V_0 – объем продуктов взрывчатого разложения.

$$V_0 = \frac{V_\mu (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \dots + n_{\text{N}_2})}{n_{\text{ВВ}} M}, \text{ м}^3,$$

$V_\mu = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, n_{CO_2}, \dots – число киломолей соответственно.

По расчетам О.Е.Власова [5] коэффциентом продуктов взрыва для некоторых индивидуальных ВВ с плотностью $\rho_{\text{ВВ}} = 1500 \text{ кг/м}^3$ при детонационном давлении имеет значения, $\text{м}^3/\text{кг}$:

- тротила $5,80 \cdot 10^{-4}$;
- гексогена $4,84 \cdot 10^{-4}$;
- тэна $4,03 \cdot 10^{-4}$.

Число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг ВВ определяется по формуле

$$n = \frac{1000}{M} (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + \dots n_{\text{N}_2}),$$

При отрицательном КБ ВВ взрывчатое разложение сопровождается образованием конденсированных частиц, например, углерода. Кроме того, в смесевых ВВ часто присутствуют металлические добавки, например, Al, образующие при взрыве конденсированные частицы окислов металлов. Объем, занимаемый этими частицами $\alpha_{\text{к}}$ так же необходимо учитывать. Удельные объемы некоторых твердых веществ при давлении и температуре взрыва следующие, м³/кг:

- углерод аморфный С – 0,008;
- оксид алюминия Al_2O_3 – $0,026 \cdot 10^{-3}$.

Величину α_k можно определить по формуле

$$\alpha_k = \frac{M_k}{M_{\text{ВВ}}} \cdot n_k \cdot \frac{1}{P_k}, \text{ м}^3,$$

где M_k n_k – атомная (молекулярная) масса и число молей вещества, образующего конденсированные частицы; P_k – плотность конденсированных частиц, кг/м^3 , углерода С – 2250; оксида алюминия Al_2O_3 – 4000.

С учетом изложенного, уравнение по расчету давления продуктов взрыва примет вид:

$$P_{\text{взр}}(V - \alpha - \alpha_{\text{к}}) = nRT_{\text{взр}}.$$

Отсюда максимальное давление продуктов взрыва 1 кг ВВ определится по следующей формуле

$$P_{\text{взр}} = \frac{nRT_{\text{взр}}}{V - \alpha - \alpha_{\text{к}}}, \text{ Па.}$$

Последовательность определения давления продуктов взрыва:

- 1) определить объем продуктов взрыва 1 кг ВВ перед началом их расширения по заданной плотности заряда ВВ;
- 2) написать уравнение реакции взрывчатого разложения;
- 3) определить число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг ВВ;
- 4) определить температуру взрыва;

- 5) вычислить коволюм продуктов взрывчатого разложения;
- 6) при необходимости определить объем занимаемой твердыми частицами в составе продуктов взрыва;
- 7) подсчитать величину давления продуктов взрыва.

Пример. Определить давление продуктов взрыва 1 кг тротила $C_7H_5N_3O_6$, $M = 227$, $P_{ВВ} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

Уравнение реакции: $C_7H_5N_3O_6 = 2,5H_2O + 3,5CO + 3,5C + 1,5N_2$.

Температура взрыва $T_{ВЗР} = 3\ 373 \text{ К}$, начальный объем продуктов взрыва $V_0 = 0,74 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Вычислим объем продуктов взрыва 1 кг ВВ по заданной плотности заряда:

$$V = \frac{m}{P_{ВВ}} = \frac{1}{1000} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

1. Определим число молей газообразных продуктов взрывчатого разложения 1 кг тротила:

$$n = \frac{1000}{M} (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{N}_2}) = \frac{1000}{227} (2,5 + 3,5 + 1,5) = 33.$$

2. Вычисляем коволюм продуктов взрывчатого разложения:

$$\alpha = 0,001 V_0 = 0,001 \cdot 0,74 = 0,74 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3.$$

3. Определяем объем, занимаемый конденсированными частицами (углеродом):

$$\alpha_k = \frac{M_k}{M_{\text{ВВ}}} \cdot n_k \cdot \frac{1}{P_k} = \frac{12}{227} \cdot 3,5 \cdot \frac{1}{2250} = 0,08 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3.$$

4. Рассчитываем давление продуктов взрыва 1 кг тротила:

$$P_{\text{взр}} = \frac{nRT_{\text{взр}}}{V - \alpha - \alpha_k} = \frac{33 \cdot 8,314 \cdot 3373}{(1 - 0,74 - 0,08) \cdot 10^{-3}} = \frac{925423}{0,18 \cdot 10^{-3}} = 5141238889 \text{ Па} = \\ = 5141 \text{ МПа} \approx 51412 \text{ кг/см}^2.$$

- Для экспериментального определения давления взрыва в постоянном объеме применяют манометрическую бомбу. Первая конструкция такой бомбы была предложена Сарро и Вьелем. Описание конструкции этой бомбы и эксперимента по определению давления продуктов взрыва приведено в литературе.

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

- В теории взрыва *ударная волна* – это область сжатия с резким скачком давления, плотности и температуры на переднем фронте, распространяющаяся в среде со сверхзвуковой скоростью.
- УВ, возникающие при взрыве, могут распространяться в любых средах: воздухе, воде, грунте, бетоне, металле и пр.

- Наиболее важным практически и потому наиболее изученным является случай ударной волны в воздухе. Воздушную ударную волну иногда называют также
- ***взрывной волной.***

Общие сведения о воздушной ударной волне

- При взрыве сферического заряда ВВ в неограниченной однофазной среде область ударной волны (область сжатия) представляет собой жаровой слой, центр которого совпадает с центром взрыва, а радиус непрерывно растет со временем. Схематически образование воздушной ударной волны (ВУВ) изображено на рис. 5.1.

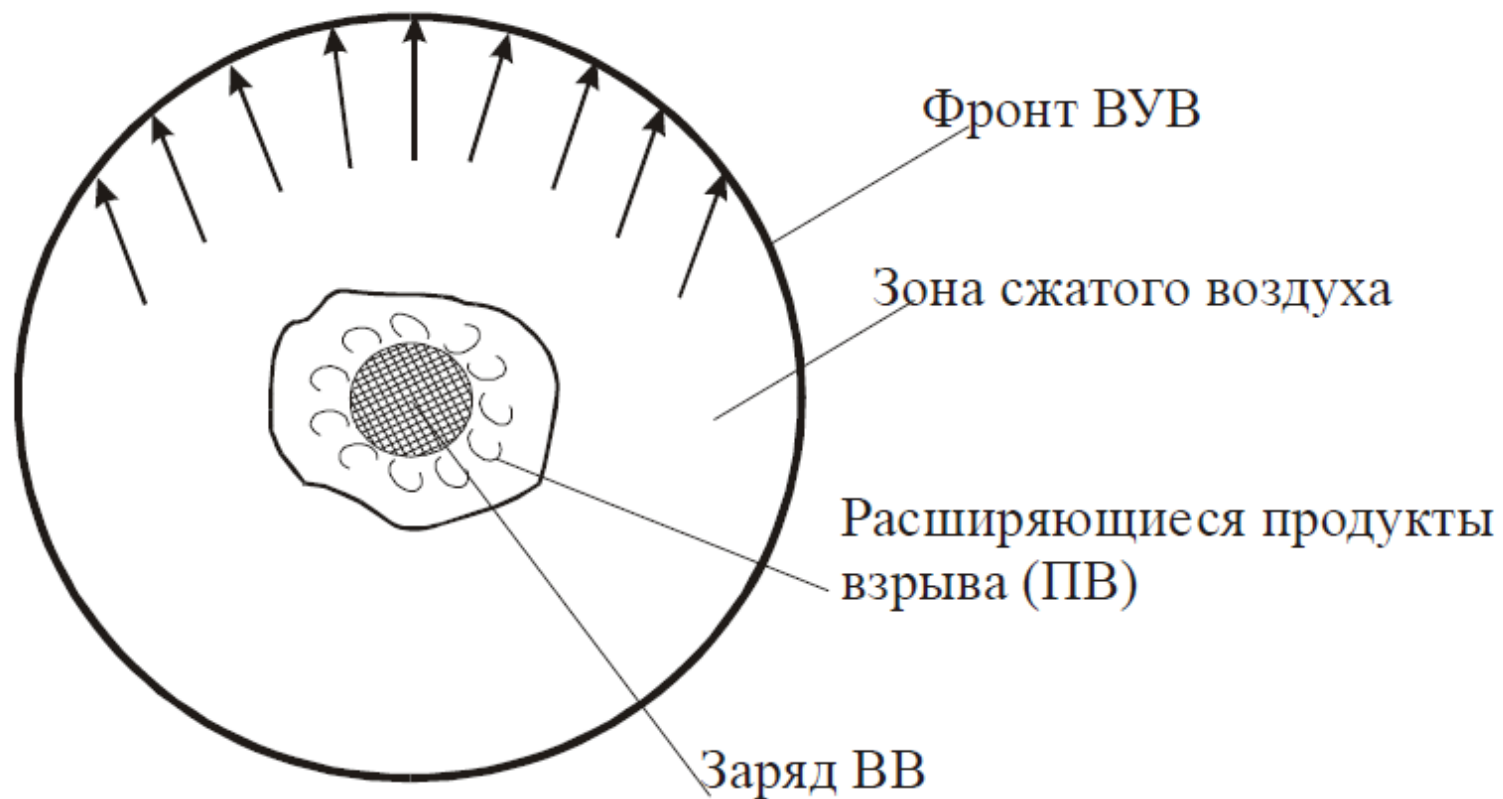


Рис. 5.1. Схема образования воздушной ударной волны (ВУВ)

- В неограниченной воздушной среде заряд ВВ.
- При взрыве заряда ВВ ПВ переходят в газообразные продукты детонации (в первый момент времени занимают объем заряда).
- ПВ расширяясь, наносят удар по прилегающим слоям. Воздух сжимается, поднимается его давление, плотность и температура.
- Вокруг образуется зона сжатого воздуха.
- Сжатие передается все дальше и дальше от места взрыва.

- Внешняя граница сжатого слоя воздуха представляет собой **фронт воздушной ударной волны**, перемещающийся со сверхзвуковой скоростью от места взрыва.
- При расширении ПВ вытесняют воздух, окружающий заряд. Если воздух имеет давление, близкое к нормальному (взрыв произошел на небольшой высоте), то можно считать, что плотность воздуха в 1200...1500 раз меньше плотности ПВ.

- Плотность воздуха при нормальных условиях ($t = 0^{\circ} \text{C}$, $P = 101325 \text{ Па}$) равна $1,293 \text{ кг/м}^3$; плотность тротила – 1600 кг/м^3 , плотность октогена – 1900 кг/м^3 .
- Поэтому масса воздуха, равная массе заряда должна содержаться в объеме, равном примерно 1200...1500 объема заряда, или в шаре, имеющем радиус (табл. 5.1):
- $R_k \approx (11...12)r_0$,

где R_k – критическое расстояние; r_0 – радиус заряда, приведенного к сферической форме, м;

$$r_0 = 0,053 \sqrt[3]{m},$$

Таблица 5.1

Соотношение величин r_0 , m и R_k

m , кг	r_0 , М	R_k , М
1	0,05	0,6
10	0,11	1,3
100	0,23	2,7
1000	0,53	6,3

- При взрыве в воздухе на расстоянии R_k ПВ вытесняет во все стороны равную себе массу воздуха.
- Взрывная волна отрывается от поверхности облака ПВ и самостоятельно распространяется в окружающей среде.
- ПВ отдают часть своей энергии окружающей среде, в которой образуется ударная волна (УВ), обладающая разрушительным действием.

- **Воздушная УВ**– это область сжатого воздуха, перемещающегося во все стороны от центра взрыва со сверхзвуковой скоростью.
- Характерной особенностью УВ является движущийся за ней поток воздушной среды, направленный с той же скоростью в ту же сторону.
- В момент прихода УВ τ_0 в данную точку давление скачком повышается до давления P_1 на величину ΔP .

- Этот скачок давления происходит мгновенно и поэтому является чрезвычайно резким.
- За фронтом УВ давление быстро падает и к моменту времени τ_1 становится равным P_0 . Промежуток времени между τ_0 и τ_1 называется ***фазой сжатия***.
- За этой фазой следует **фаза разряжения**, в которой давление среды в данной точке пространства становится ниже P_0 , а затем вновь возрастает до P_0 .

- Промежуток времени между τ_0 и τ_1 называется ***фазой сжатия***.
- За этой фазой следует ***фаза разряжения***, в которой давление среды в данной точке пространства становится ниже P_0 , а затем вновь возрастает до P_0 .
- Давление $\Delta P = P_1 - P_0$ называется **избыточным**.
- От его величины зависит характер разрушительного действия УВ.

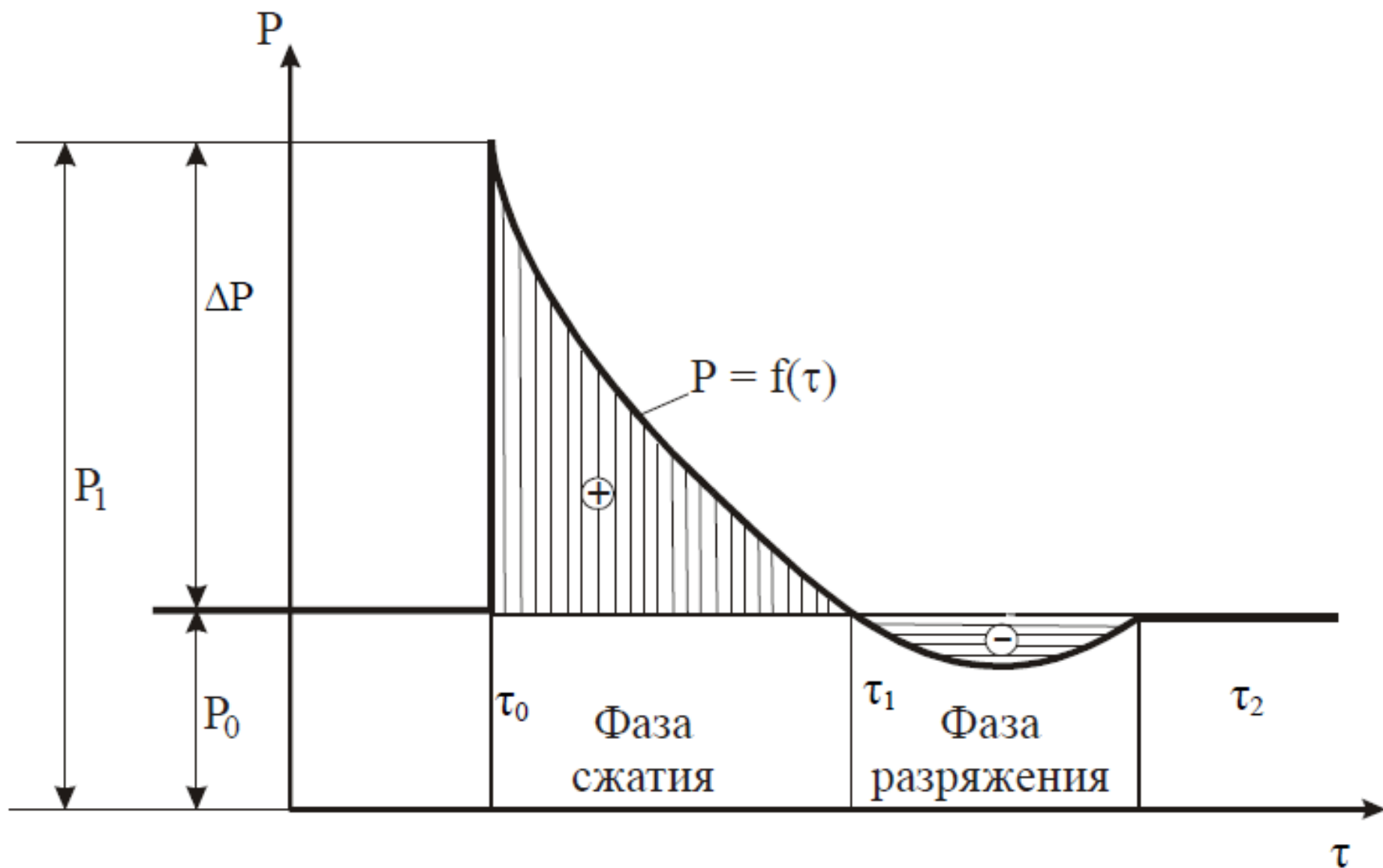


Рис. 5.2. Изменение давления во времени при прохождении ударной волны взрыва

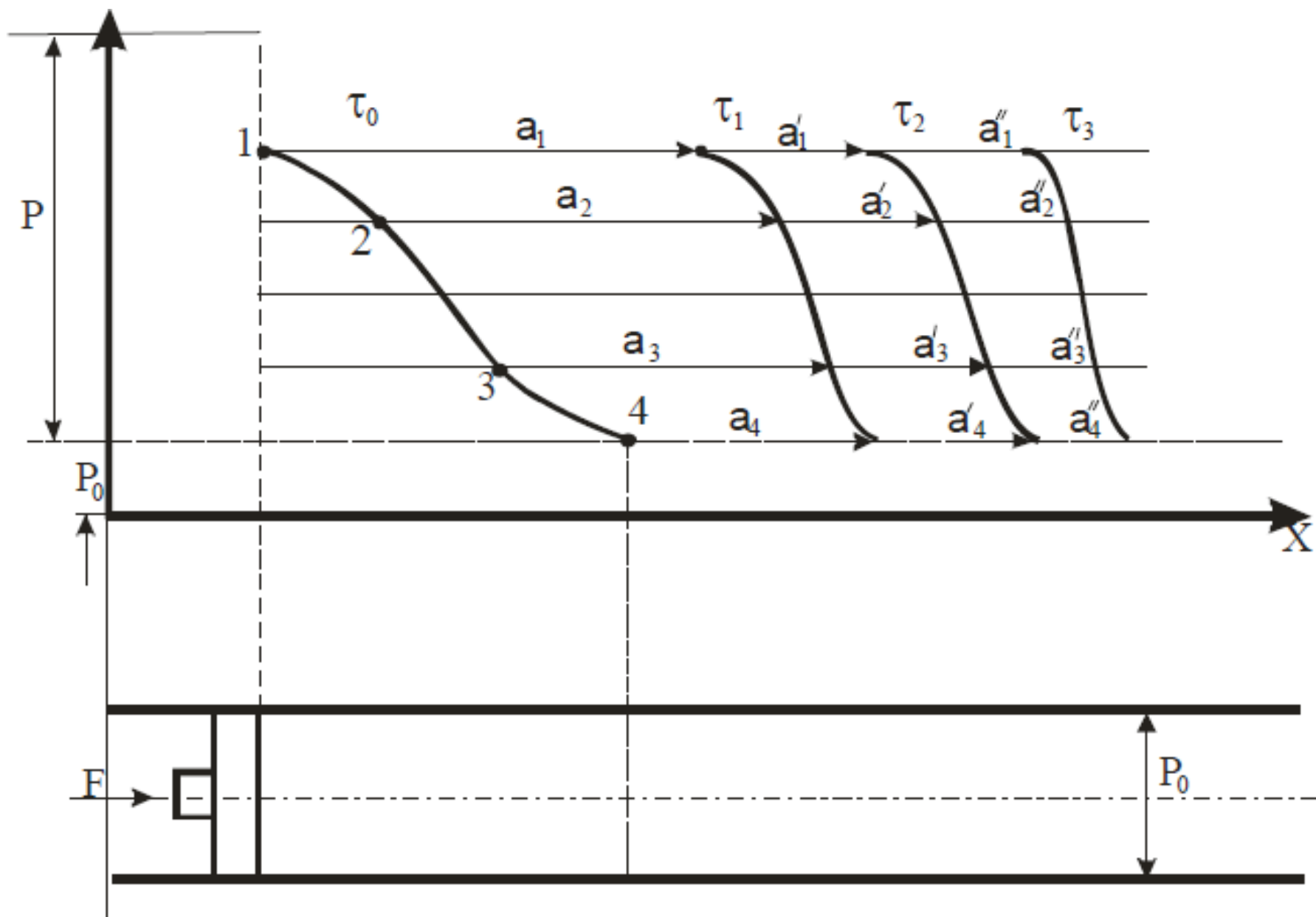


Рис. 5.3. Схема образования ударной волны движущимся поршнем

- Волна давления будет распространяться к открытому концу трубы.
- Скорость распространения такого возмущения равна местной скорости звука.
- В местах наибольшего сжатия температура воздуха наиболее высокая ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$), соответственно $a_1 > a_2 > a_3 > a_4$.
- Соединяя их концы, получим форму фронта волны, которую он (фронт) будет иметь в момент времени τ_1

- Волна становится все более крутой, т. е. падение давления происходит на меньшем отрезке трубы.
- Продолжая такое построение дальше, получим, что волна превратится в поверхность разрыва, разделяющую области с существенно различными давлениями.
- Таким образом, волна давления, распространяясь превращается в УВ.

Если скорость поршня будет близка к скорости звука (330 м/с) или меньше ее, то создается ударная волна с параметрами, приведенными в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Характеристика опыта с поршнем по образованию ударной волны

Скорость поршня, U , м/с	Создаваемое избыточное давление ΔP , кПа (кг/см^2)	Характер действия реальной ВУВ
330	50...100 (0,5...1)	Разрушение прочных сооружений
50	25 (0,25)	Разрушение легких сооружений (кровля, перегородки)
10	5 (0,05)	Разрушение остекления

- Скорость распространения УВ не является постоянной величиной и зависит от интенсивности скачка давления; как правило, УВ распространяется со скоростью, большей скорости звука.
- Фронт УВ представляет собой поверхность, не имеющей толщины.
- Благодаря теплопроводности и вязкости воздуха, повышение его параметров происходит в некоторой зоне $\Delta X = 10^{-4} \dots 10^{-5}$ мм. Параметры газа изменяются на поверхности фронта волны скачкообразно.

Возникающие при возникновении УВ уплотнения среды получаются за счет перемещения части воздуха из слоев, лежащих непосредственно за зоной сжатия, поэтому здесь образуется зона разрежения, в которой давление меньше атмосферного (рис. 5.4).

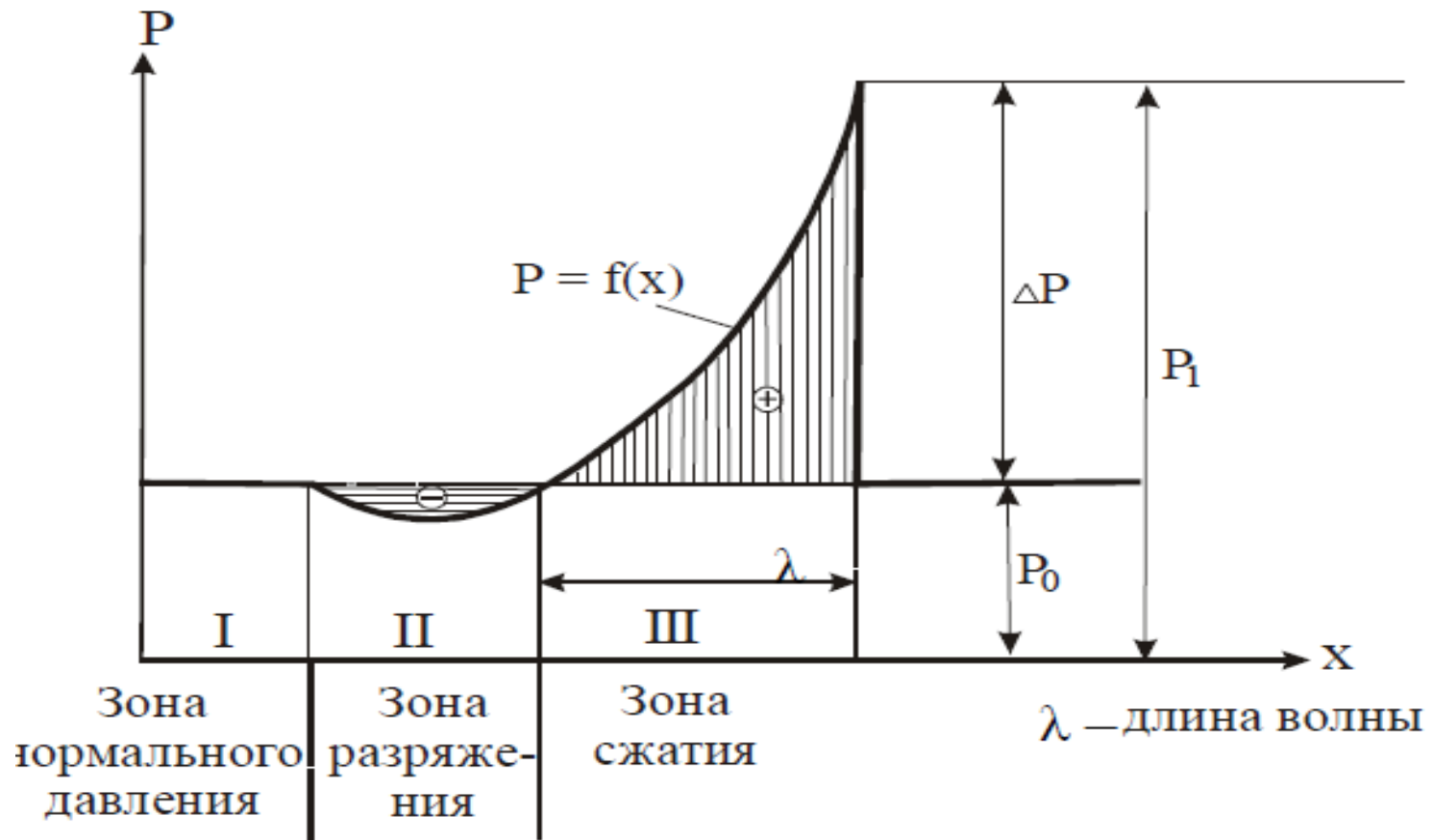


Рис. 5.4. График изменения давления при прохождении ВУВ

При взрыве в воздухе, скорость движения воздушного потока, движущегося за УВ, может достигать тем большей величины, чем интенсивнее УВ(табл. 5.3).

Таблица 5.3

Скорость движения воздушного потока за фронтом ВУВ

Давление на фронте ВУВ, P_1 , МПа (кг/см ²)	0,1(1) ¹	0,2(2) ¹	1,0(10)	10(100)	50(500)
Скорость движения ВУВ, D_1 , м/с	330	452	978	3020	6750
Скорость движения воздуха за фронтом ВУВ, ω_1 , м/с	0	175	725	2590	5980

- Действие взрыва ВВ схематически представлено на рис. 5.5 и 5.6.
- В зоне I (зона бризантного действия) разрушение наносится ПВ. Расширение ПВ и образование ВУВ. На границе зоны происходит отрыв ВУВ от ПВ.
- В зоне II (зона фугасного действия) разрушения наносятся осколками от корпуса заряда, различными твердыми предметами, летящими с большой скоростью. Здесь волна обладает большой интенсивностью, обеспечивающей разрушение встречных преград.

- В зоне III (зона слабых ударных волн) происходит сверхзвуковое волнообразное движение масс воздуха с тенденцией затухания.
- В зоне IV (зона звуковых волн) ударная волна вырождается и переходит в звуковую.

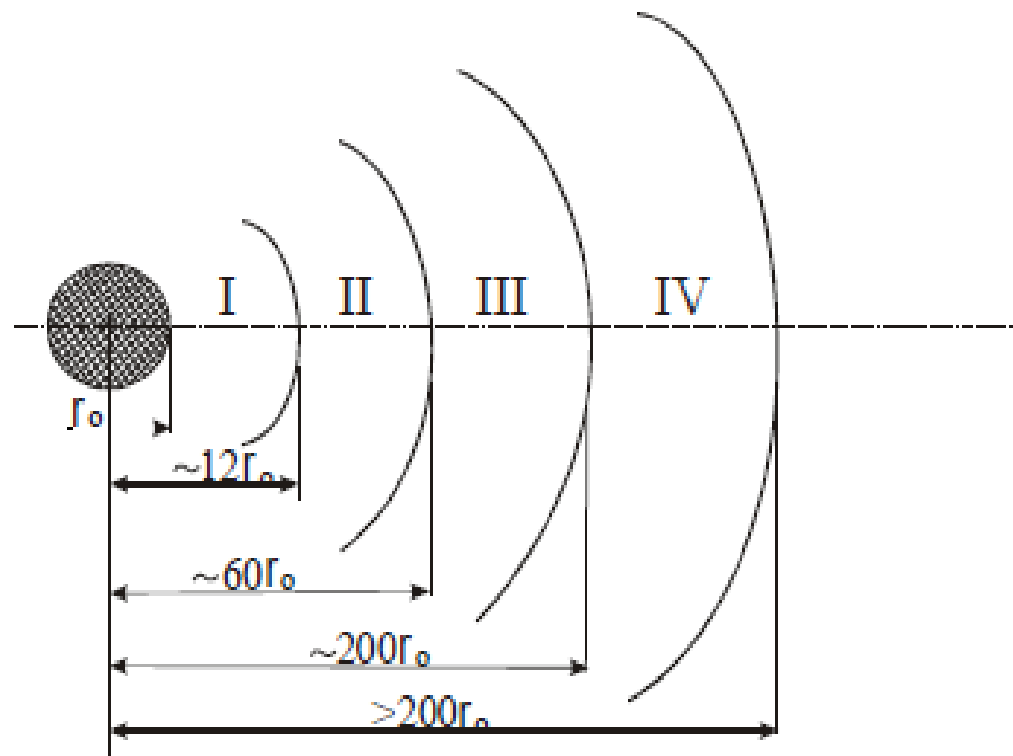
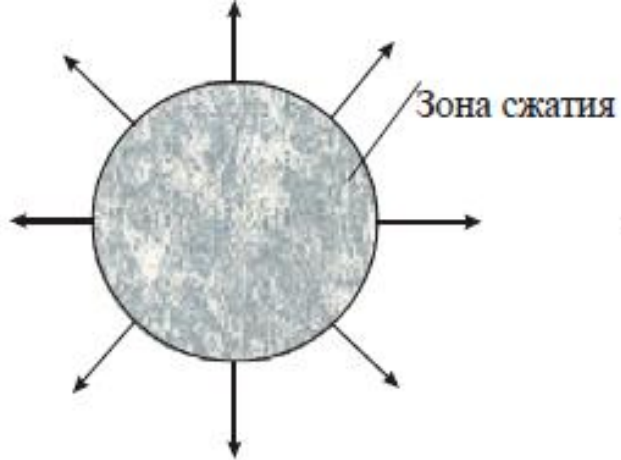
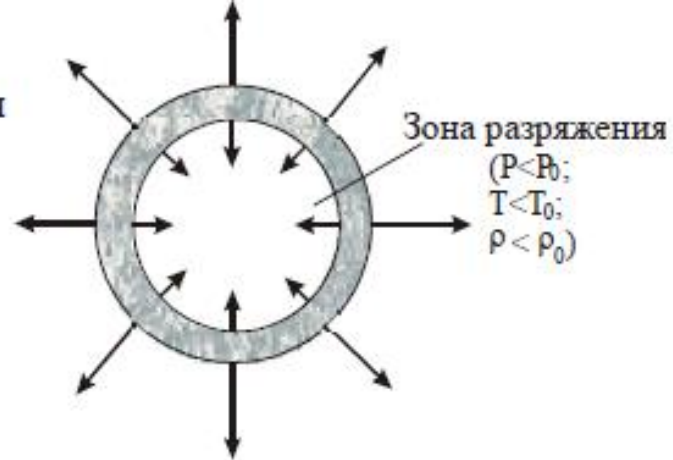


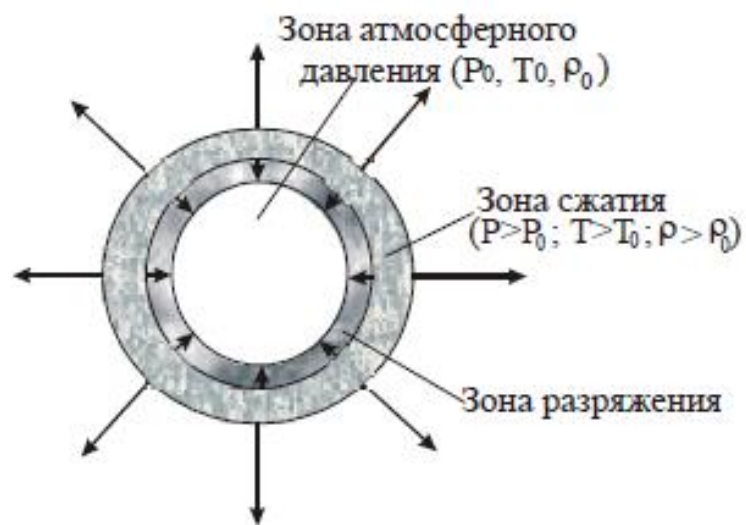
Рис. 5.6. Схема действия взрыва при возникновении и распространении ВУВ



а)



б)



в)

Параметры воздушной ударной волны (ВУВ)

- 1 – давление воздуха на фронте ВУВ, P_1 ;
- 2 – скорость движения фронта ВУВ, D ;
- 3 – скорость движения воздуха за фронтом ВУВ, ω ;
- 4 – плотность воздуха на фронте ВУВ, ρ_1 ;
- 5 – температура воздуха на фронте ВУВ, T_1 .

Параметры среды в невозмущенном воздухе перед фронтом ВУВ:

- 1 – давление воздуха $P_0 = 101\,325$ Па;
- 2 – скорость звука $\alpha_0 = 340$ м/с;
- 3 – скорость невозмущенного потока $\omega_0 = 0$ м/с;
- 4 – плотность воздуха $\rho_0 = 1,225$ кг/м³;
- 5 – температура воздуха $T_0 = 288$ К.

- Из параметров ВУВ удобнее всего при современной технике определить давление P_1 или избыточное давление ΔP_1 .
- Для определения давления вблизи центра взрыва могут быть приняты следующие допущения:
 - 1 – процесс взрыва адиабатический;
 - 2 – продукты детонации расширяются в поллой сфере, толщина которой равна длине ВУВ (λ) – толщина зоны сжатия;
 - 3 – длина ВУВ λ – постоянна (рис. 5.7).

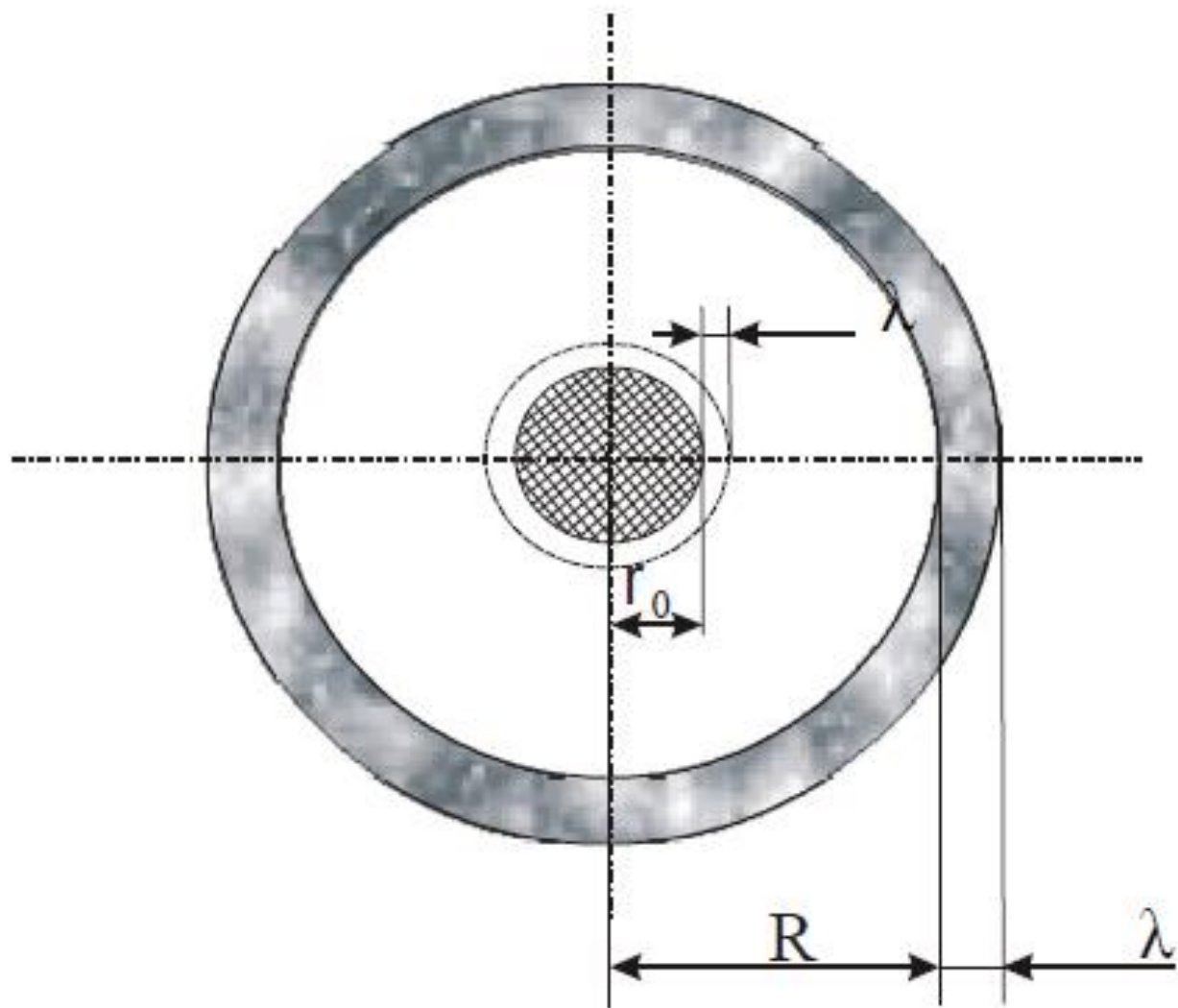


Рис. 5.7. Схема расширения ПВ

В этом случае с учетом обозначений рис. 5.7 можно записать:

$$\frac{P_1}{P_{\text{взр}}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^k,$$

где $V_0 = 4\pi r_0^2 \lambda$; $V = 4\pi R^2 \lambda$.

Подставив данные значения, получим:

$$\frac{P_1}{P_{\text{взр}}} = \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2k},$$

отсюда

$$P_1 = P_{\text{взр}} \cdot \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2k},$$

- где P_1 – давление на фронте ВУВ на расстоянии R от центра взрыва, Па;
- $P_{\text{ВЗР}}$ – давление ПВ к началу их расширения, Па; k – показатель адиабаты
- ($k = 1,3$ вместо $1,4$ в обычных условиях).
- Результаты расчета давлений на фронте УВ хорошо согласуются с опытными данными на расстоянии до $12r_0$ ($R \leq 12r_0$).

- При $R > 12r_0$ можно рекомендовать экспериментальную формулу

$$P_{1T} = P_0 + 2,35 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R}, \text{ Па,}$$

- где P_{1T} – давление на фронте ВУВ для тротила;
- $P_0 = 101\,325$ Па;
- m – масса заряда ВВ, кг;
- R – расстояние от центра взрыва до УВ, м.

При необходимости определения P_1 для других ВВ необходимо ввести поправку:

$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}},$$

где Q_T – теплота взрыва тротила; Q – теплота взрыва заданного ВВ.

С учетом поправки формула принимает вид:

$$P_1 = \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}} \cdot P_0 + 2,35 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R}, \text{ Па.}$$

В табл. 5.4 приведены результаты эксперимента М.А. Садовского и значения давлений, вычисленных по вышеприведенной формуле.

Таблица 5.4

Давление воздуха на фронте УВ вблизи центра взрыва

Масса заряда ВВ, т, кг	Приведенный радиус заряда r_0 , м	Расстояние от центра взрыва R , м	Отношение R/r_0	Давление	
				замер	расчет
				$P_1 \cdot 10^5$ Па (кг/см ²)	
1	0,053	0,75	14,2	285(282)	222(220)
		4,0	75,3	10,1(10)	11,1(11)
25	0,153	1,7	11,0	444(440)	439(435)
130	0,267	5,8	21,7	111(110)	86(85)
250	0,332	8,3	25	74(73)	64(63)

На основе обработки результатов экспериментов по подрыву массы больше 100 кг М.А. Садовским получена формула для расчета избыточного давления:

$$\Delta P_1 = 0,825 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R} + 2,645 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m^2}}{R^2} + 6,97 \cdot 10^5 \frac{m}{R^3}, \text{ Па.}$$

Если взрыв произошел не в воздухе, а на поверхности земли, то волна распространяется не в полной сфере, а только в полусфере, в результате этого объем воздуха, занимаемый УВ, уменьшается вдвое.

В этом случае происходит такое усиление УВ, которое соответствует удвоенной массе заряда, поэтому формула Садовского М.А. принимает вид:

$$\Delta P_1 = 1,04 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m}}{R} + 4,26 \cdot 10^5 \frac{\sqrt[3]{m^2}}{R^2} + 13,94 \cdot 10^5 \frac{m}{R^3}, \text{ Па.}$$

Формулы Садовского справедливы для тротила. При необходимости определения ΔP_1 для других ВВ можно воспользоваться формулой

$$\Delta P_1 = \Delta P_{1T} \cdot \sqrt[3]{\frac{Q}{Q_T}}.$$

Величины теплоты взрыва тротила Q_T , кДж/кг:

- при плотности заряда $\rho = 1500 \text{ кг/м}^3$, $Q_T = 4232$;
- при плотности заряда $\rho = 850 \text{ кг/м}^3$, $Q_T = 3394$.

Для определения других параметров ВУВ применяется система из 4-х уравнений:

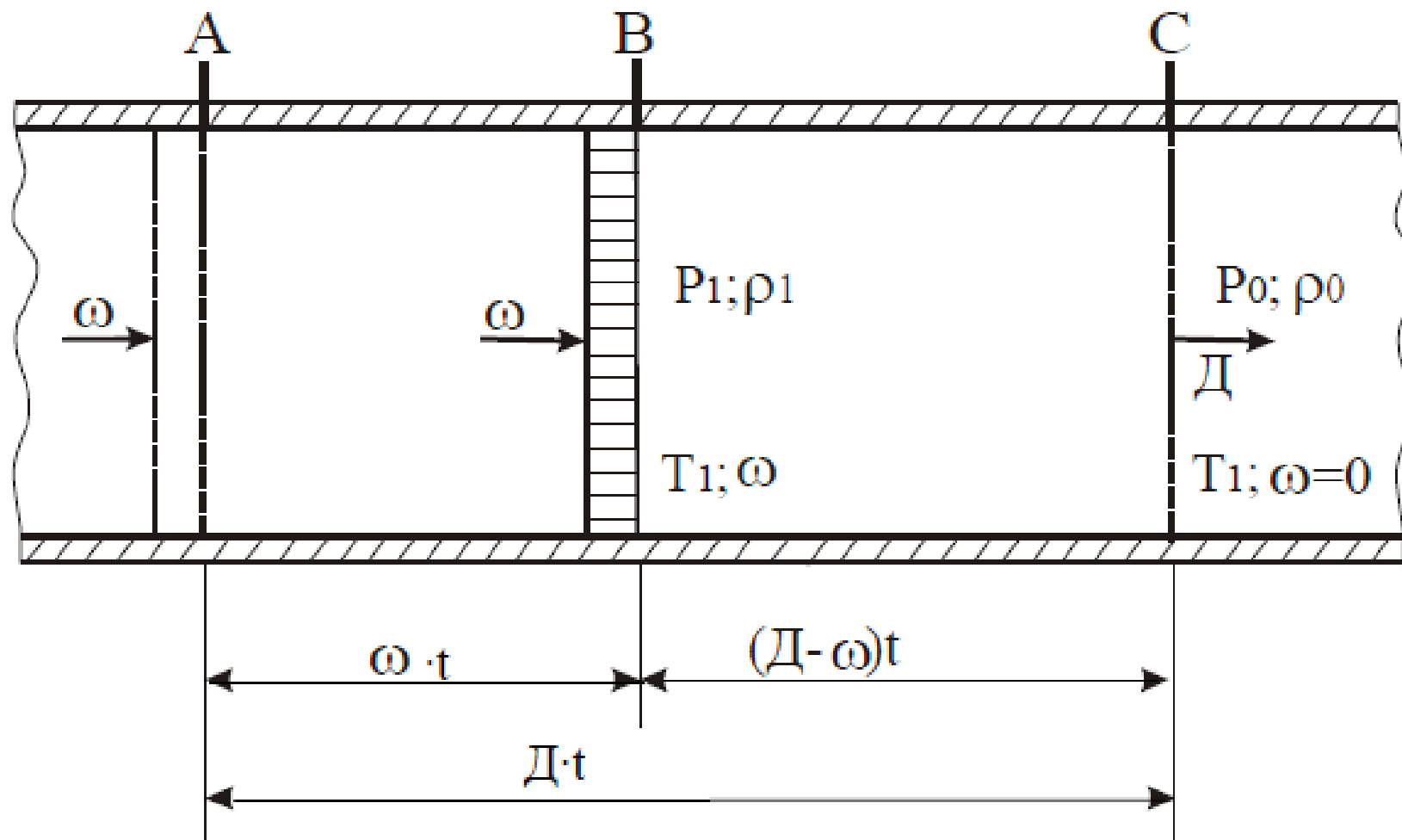
$D \cdot \rho_0 = (D - \omega)\rho_1$ – закон сохранения массы вещества при сжатии;

$\rho_1 - \rho_0 = D \cdot \rho_0 \omega$ – закон сохранения количества движения при сжатии;

$\rho_1 \omega = \rho_0 D \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_0 + \frac{\omega^2}{2} \right)$ – закон сохранения энергии при сжатии;

ε_1 и ε_0 – конечная и начальная удельная внутренняя энергия единицы массы сжатого газа;

$\frac{P_1}{\rho_1} = RT$ – закон (уравнение) состояния сжимаемого волной вещества.



Ниже приводятся системы уравнений для определения параметров воздушной ударной волны (ВУВ) для значений невозмущенного воздуха, соответствующие международной стандартной атмосфере $T_0 = 288$ К, $P_0 = 101\,325$ Па, $\rho_0 = 1,225$ кг/м³:

$$D = 0,404 \sqrt{6P_1 - P_0}, \text{ м/с};$$

$$\omega = \frac{P_1 - P_0}{1,2P_1 + 2P_0} \cdot D, \text{ м/с};$$

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{6P_1 + P_0}{P_1 + 6P_0}, \text{ кг/м}^3;$$

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} \cdot \left(\frac{P_1 + 6P_0}{6P_1 + P_0} \right), \text{ К}.$$

- Формулы системы уравнений пригодны для расчета параметров ВУВ средней интенсивности при $P_1 \leq 5$ МПа.
- При больших значениях давлений необходимо учитывать зависимость теплоемкости C_v от T и показателя адиабаты.
- С повышением температуры повышается C_v и снижается показатель адиабаты (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Параметры ВУВ

Давление P_1 , МПа	Избыточное давление ΔP_1 , МПа	Скорость D , м/с	Скорость ω , м/с	Плотность ρ , кг/м ³	Температура T , К
5,100	5,000	2200	1800	6,600	2200
1,100	1,000	1040	772	4,800	490
0,200	0,100	460	22,6	1,300	296
0,101	0,001	340	2,3	1,225	228

Отражение ВУВ от прочных преград

- Преграды влияют на распространение ВУВ. На рис. 5.9 показаны графики распределения давления в зависимости от расстояния при отражении ударной волны.

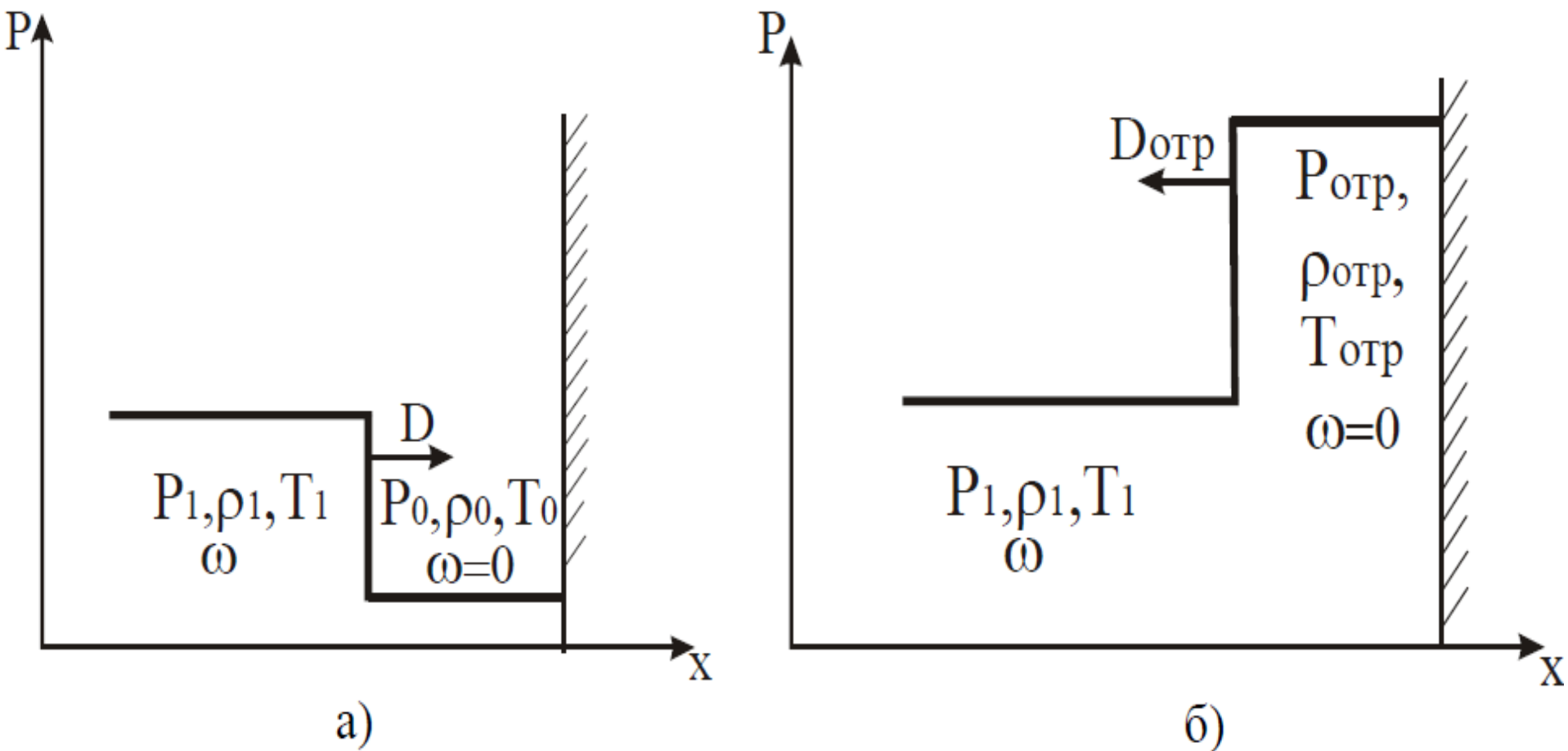


Рис. 5.9. Схема отражения УВ от препятствия: а – распределение давлений в пространстве в момент, предшествующий подходу фронта к препятствию; б – то же, после отражения волны от препятствия

Для упрощения предполагаем, что подходящая к стенке УВ имеет за фронтом постоянные значения: давления P_1 , плотности ρ_1 , температуры T_1 , скорости потока ω .

В момент, когда УВ натолкнется на стенку, ее передний слой затормозится и скорость потока в этом слое станет равной нулю.

За счет этого торможения произойдет дополнительное повышение давления до значения $P_{отр}$. При этом на преграду внезапно начинает действовать давление состоящее из двух частей:

- давление воздуха на фронте УВ (P_1);
- давление, обусловленное обстановкой движущихся за фронтом УВ слоев сжатого воздуха.
- Первое слагаемое принято называть *статическим давлением*, а второе, – представляющее собой по существу давление скоростного напора движущихся сжатых слоев воздуха, называют *динамическим*.

- Оно вызвано тем,
- что при резком торможении преградой движущихся масс воздуха энергия их движения переходит в энергию давления, и по идущей (падающей) волне в направлении, противоположном ее движению (т. е. от стенки), пойдет волна дополнительного поджатия, которую обычно называют *отраженной волной* (см. рис. 5.9, б).

- Применяя к границе между идущей и отраженной волной законы сохранения вещества, количества движения и энергии, а также учитывая, что
- в отраженной волне $\omega = 0$, можно вычислить $P_{\text{отр}}$, $\omega_{\text{отр}}$, $T_{\text{отр}}$ и $D_{\text{отр}}$ – скорость, с которой распространяется граница дополнительного поджатия
- (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Соотношение избыточных давлений на фронте
падающей и отраженной ВУВ

$\Delta P_1,$ кг/см ²	$\Delta P_{отр},$ кг/см ²	$\Delta P_1,$ кг/см ²	$\Delta P_{отр},$ кг/см ²	$\Delta P_1,$ кг/см ²	$\Delta P_{отр},$ кг/см ²
0,1	0,21	0,7	1,78	2,5	8,45
0,2	0,43	0,8	2,10	3,0	11,4
0,3	0,67	1,0	2,75	4,0	16,7
0,4	0,93	1,2	3,45	5,0	22,5
0,5	1,20	1,5	4,59	7,0	35,0
0,6	1,40	2,0	6,67	10,0	55,0

- Величина избыточного давления отражения
- $P_{\text{отр}}$, поскольку именно эта величина наиболее важна для оценки разрушающего действия:

$$\Delta P_{\text{отр}} = (\Delta P_1 + P_0) \frac{\frac{3K-1}{K-1} (\Delta P_1 + P_0) - P_0}{(\Delta P_1 + P_0) + \frac{K+1}{K-1} \cdot P_0},$$

где ΔP_1 – избыточное давление на фронте идущей волны.

Полагая $P_0 = 1 \text{ кг/см}^2$ и $K = 1,4$, получим:

$$\Delta P_{\text{отр}} = (\Delta P_1 + 1) \frac{8\Delta P_1 + 7}{\Delta P_1 + 7} - 1.$$

- Для весьма сильных ударных волн, когда P_1 намного больше P_0 :
- $\Delta P_{отр} \approx 8\Delta P_1$.
- Если учесть, что для весьма сильных ударных волн значение K снижается, то в пределе:
- $\Delta P_{отр} \approx (10 - 11)\Delta P$

- Рассмотренные выше условия определения основных параметров ВУВ идеализированы. При расчетах были сделаны следующие допущения.
 1. Предполагалось, что отражается ударная волна с постоянными значениями P_1 , ρ_1 , T_1 за фронтом; у реальных волн параметры за фронтом быстро падают.

2. Предполагалось, что направление распространения УВ является нормально к поверхности препятствия; в действительности падение волны может происходить под разными углами к отражающей поверхности.
- 3. Предполагалось, что отражающая плоскость имеет неограниченные размеры; в действительности преграды имеют конечные размеры, часто меньше, чем длина самой УВ.

Разрушение УВ может определяться следующими факторами:

- 1) избыточным давлением на фронте, импульсом (или некоторой частью импульса) идущей УВ;
- 2) избыточным давлением на фронте, импульсом или частью импульса *отраженной УВ*;
- 3) давлением, импульсом или некоторой частью импульса *обтекания*;
- 4) *скоростным напором или импульсом скоростного напора (или некоторой его частью).*

В усложненных условиях взаимодействия УВ с препятствиями теоретический расчет чрезвычайно затруднен. Поэтому придается большое значение полученной достоверной экспериментальной записи

$$P = f(t).$$

Условия на фронте ударной волны

При переходе через ударную волну должны выполняться общие законы сохранения массы, импульса и энергии.

Соответствующие условия на поверхности волны – непрерывность потока вещества, потока импульса и потока энергии:

$$\rho_0 u_0 = \rho_1 u_1,$$

$$p_0 + \rho_0 u_0^2 = p_1 + \rho_1 u_1^2,$$

$$h_0 + \frac{u_0^2}{2} = h_1 + \frac{u_1^2}{2}$$

где ρ – плотность,

u – скорость,

p – давление,

h – энтальпия, теплосодержание газа.

Индексом «0» отмечены параметры газа перед ударной волной,
индексом «1» – за ней.

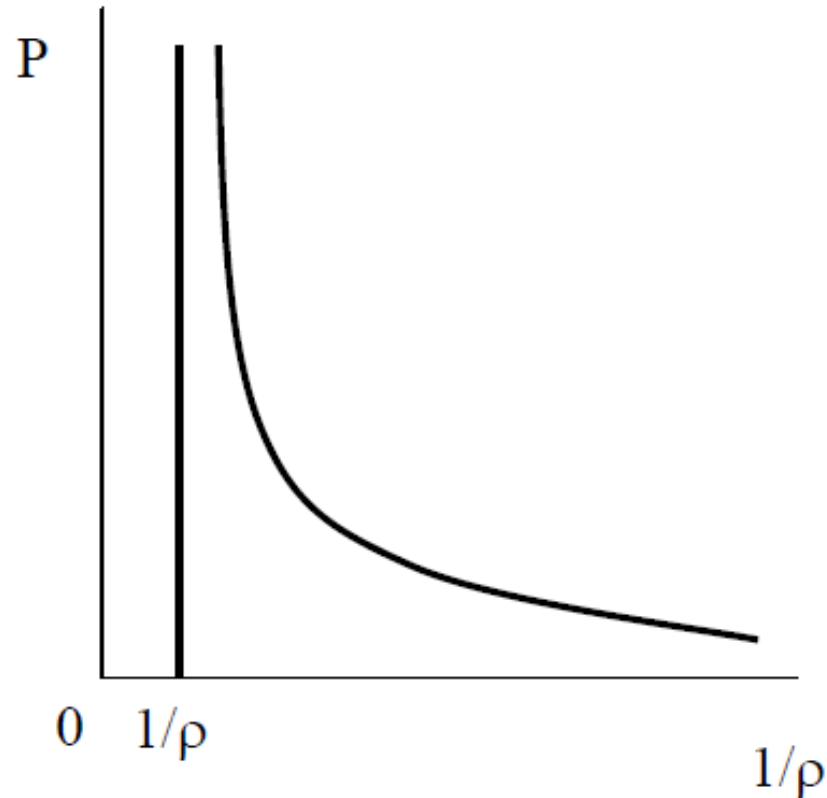
Эти условия носят название условий Ренкина – Гюгонио, поскольку первыми из опубликованных работ, где были сформулированы эти условия, считаются работы британского инженера Вильяма Ренкина (1870) и французского баллистика Пьера Анри Гюгонио (1889 г).

- Условия Ренкина – Гюгонио позволяют получить давление и плотность за фронтом ударной волны в зависимости от начальных данных (интенсивности ударной волны, давления и плотности перед ней):

$$h_0 - h_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} \right) (p_1 - p_0) = 0,$$

где h – энтальпия газа (функция ρ и p).

Эта зависимость носит название адиабаты Гюгонио, или ударной адиабаты (рис. 5.10).



Кривая Гюгонио, при заданных параметрах невозмущенной среды, однозначно определяет конечное состояние среды за фронтом ударной волны, но не характеризует последовательные изменения состояния в переходной зоне.

При изучении же промежуточных состояний среды в этой зоне необходимо учитывать силы вязкости и теплопроводность.

Фиксируя на адиабате точку, соответствующую начальному состоянию перед ударной волной, получаем все возможные состояния за волной заданной интенсивности.

Состояниям за скачками сжатия отвечают точки адиабаты, расположенные левее выбранной начальной точки, за скачками разрежения – правее.

Анализ адиабаты Гюгонио показывает, что давление, температура и скорость газа после прохождения скачка сжатия неограниченно возрастают при увеличении интенсивности скачка.

В это же время плотность возрастает лишь в конечное число раз, сколь бы ни была велика интенсивность скачка.

Количественно увеличение плотности зависит от молекулярных свойств среды.

При уменьшении амплитуды УВ она вырождается в слабый (звуковой) сигнал.

Регулярное и маховское отражение волн

В зависимости от угла падения ударной волны на препятствие волна может отражаться непосредственно на поверхности препятствия или на некотором расстоянии от него.

Во втором случае отражение называется

- трехволновым, поскольку в этом случае возникает третья ударная волна, соединяющая падающую и отраженную волны с поверхностью препятствия.

- Впервые зафиксированное австрийским ученым Эрнстом Махом трехволновое отражение получило также название маховского, для отличия от двухфронтного (или регулярного) отражения.
- Выполненный Махом эксперимент, позволивший обнаружить трехволновой режим отражения, заключался в следующем (рис. 5.11, 5.12):
в двух точках, расположенных на некотором расстоянии друг от друга, одновременно проскакивали две искры, порождавшие две сферических ударных волны.

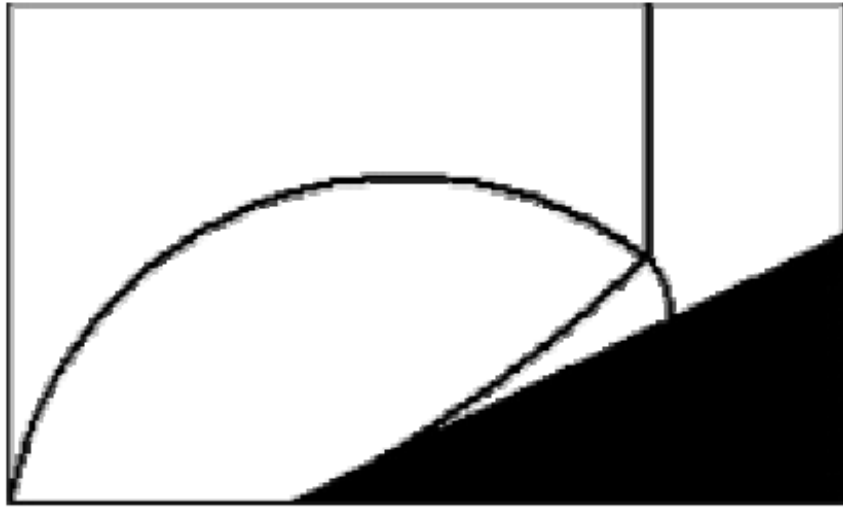


Рис. 5.11. Маховское отражение ударной волны

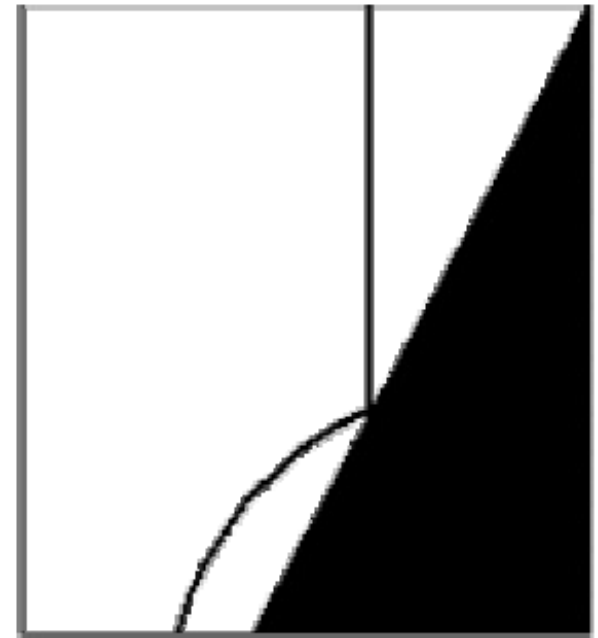


Рис. 5.12. Регулярное отражение ударной волны

На ранней стадии взаимодействия ударные волны отражаются друг от друга так, как будто происходит отражение в регулярном режиме от воображаемой плоскости, расположенной посередине между точками инициализации волн. Затем образуется скачок Маха, соединяющий соответствующие точки кривых, приведенных на рис. 5.11.

Сходящаяся ударная волна.

- Впервые задача о фокусировке ударной волны была сформулирована и решена Г. Гудерлеем в Германии (1942 г.) и независимо Л.Д. Ландау и К.П. Станюковичем в СССР в 1955 г.).
- По мере приближения волны к центру фокусировки происходит концентрация энергии и ударная волна усиливается.
- Сходящиеся ударные волны позволяют получать гигантские давления и температуры в точке фокусировки.