

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»**

С.М. Логвинков

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ
«ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА»**

для студентов по направлению подготовки – гражданская защита

Харьков 2016

УДК 331.45
ББК 65.247

Рецензент:

Березуцкий В.В. – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедры «Охрана труда и окружающей среды» НТУ «ХПИ»

Утверждено на заседании кафедры «Охрана труда и окружающей среды»
Национального технического университета «ХПИ»
(протокол № 12 от 09 марта 2016 г.)

Логвинков С.М.

Конспект лекций по дисциплине «Теория горения и взрыва» для студентов по направлению подготовки – гражданская защита / С.М. Логвинков / – Х.:НТУ «ХПИ», 2016. –138 с. (в электронном виде, формат PDF).

Изложены вопросы о сложных физико-химических системах и процессах в них, позволяющие сформировать у студента профессиональные компетентности по теории горения и взрыва. Представлены основополагающие сведения о термодинамическом равновесии и видах неустойчивости в физико-химических системах, о кинетических и стерических условиях химических взаимодействий, в том числе окислительно-восстановительного типа, реакций распада и цепных реакций.

Рассмотрены различные виды горения веществ и режимов распространения пламени в зависимости от параметров внешней среды. Рассмотрены особенности горения жидкостей, паровоздушных смесей, аэрогелей и аэрозолей, а также классификационные и структурные отличия взрывчатых веществ.

Рекомендуется для студентов направления подготовки «Инспектор охраны труда», а также для изучающих одноименную учебную дисциплину по направлениям: «Пожарная безопасность», «Гражданская защита», «Охрана труда» и др.

Рис.16. Табл.6.Бібліогр.23

УДК 331.45
ББК 65.247

© С.М. Логвинков, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМА 1. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ В НИХ	4
1.1. Основные понятия и определения	4
1.2. Термодинамическое равновесие и виды неустойчивости	5
1.3. Термодинамический критерий химического взаимодействия	14
1.4. Кинетические и стерические условия химического взаимодействия	17
1.5. Характеристика окислительно – восстановительных реакций, реакций распада и цепных реакций	26
1.6. Контрольные вопросы	40
ТЕМА 2. ГОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ	43
2.1. Общие понятия и классификация видов горения	43
2.2. Кинетические закономерности взрывных превращений	49
2.3. Горение веществ в воздушной среде	60
2.4. Самовоспламенение и самовозгорание веществ	68
2.5. Особенности самовозгорания веществ различного агрегатного состояния и происхождения	75
2.6. Вынужденное воспламенение от различных источников	85
2.7. Контрольные вопросы	89
ТЕМА 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ	92
3.1. Закономерности распространения пламени в газовых смесях	92
3.2. Пределы распространения пламени	97
3.3. Горение жидкостей и температурные пределы распространения пламени	103
3.4. Вскипание и выбросы при горении жидкостей	113
3.5. Особенности взрывного горения паровоздушных смесей	115
3.6. Ультрадисперсные материалы и особенности горения аэрозолей и аэрогелей	120
3.7. Классификационные и структурные особенности взрывчатых веществ (ВВ)	126
3.8. Контрольные вопросы	132
ЛИТЕРАТУРА	136

ТЕМА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ В НИХ

1.1. Основные понятия и определения

Физико-химическая система представляет собой выделенное мнимой или реальной физической границей из пространства окружающей среды материальное тело или совокупность тел (элементов системы), между которыми существуют взаимосвязи и которые могут взаимодействовать между собой или с телами из окружающей среды путем обмена веществом и/или энергией. Характер взаимодействия системы с окружающей средой определяет их классификацию на: изолированные (отсутствует обмен и энергией и веществом), закрытые (отсутствует обмен веществом, но возможен обмен энергией) и открытые (допускается обмен и веществом и энергией). При отсутствии поверхностей раздела между составляющими систему элементами ее считают гомогенной (однородной), в противном случае – гетерогенной (не однородной). Отсутствие газообразных частей у систем указывает на их принадлежность к конденсированным системам.

Наиболее сложной физико –химической системой является Вселенная. На современном этапе развития науки важнейшей концепцией (с лат. – восприятие, система взглядов и главенствующих идей) признается: любой объект Вселенной состоит из вещества, полей и информации; материальное единство объектов на различном размерном уровне – микро -, макро- и мегамира (масштаб размеров отличается примерно на 44 порядка); универсальность и справедливость фундаментальных законов для любых объектов; дискретность пространства и времени на уровне квантовых ячеек (10^{-35} м и 10^{-43} с). Состояние любой системы в каждый момент времени характеризуется количеством и индивидуальными особенностями элементов (химический состав, масса, объем, внутренняя энергия и т.п.), пространственной локализацией, топологией и степенью взаимодействия элементов друг с другом (структурные особенности). Последовательная смена состояний системы рассматривается как процесс (с лат. – продвижение),

эволюция (с лат. – развертывание). Каждое состояние системы описывается набором свойств. Значения макроскопических (измеряемых и определяемых экспериментально) свойств отвечают параметрам состояния системы. В качестве параметров состояния могут быть любые свойства – давление, концентрация, температура, молярный объем, размеры, поверхностное натяжение и прочие.

Различают внешние параметры (например, давление, температура) и внутренние, которые зависят от взаимодействия между элементами систем (например, удельный объем, концентрации, поверхностное натяжение). Параметры могут быть экстенсивными (зависят от массы системы и подчиняются условию аддитивности – равны сумме значений параметров для элементов, взятых в соответствующем количественном соотношении) и интенсивными (определяются только состоянием системы и не зависят от ее массы). В частности, экстенсивными параметрами являются внутренняя энергия, масса, объем, а интенсивными – давление, температура, удельные и молярные свойства.

Внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров. Функциональных зависимостей может быть множество, но важнейшими или характеристическими являются такие, которые не зависят от путей перехода системы из начального в конечное состояние. Такие характеристические функции называют функциями состояния, так как они фактически отображают направление эволюции физико – химических систем. С математической точки зрения функции состояния обладают свойствами полного дифференциала.

1.2. Термодинамическое равновесие и виды неустойчивости систем

Термодинамика является феноменологической наукой, объектами изучения которой могут быть любые предметы и явления в окружающей нас действительности. Условием применимости методов термодинамики к исследованию сложных систем является наличие статистически

представительного числа ее элементов, т.к. важнейшим понятием термодинамики является энтропия – степень неупорядоченности расположения элементов в системе, определяемая выражением:

$$S = K \cdot \ln W, \quad (1.1)$$

где K – константа Больцмана – отношение универсальной газовой постоянной к числу Авогадро; W – термодинамическая (макроскопическая) вероятность, которая отличается от математической (микроскопической) вероятности ω ($\omega \leq W \leq 1$), описывающей некоторое определенное расположение пронумерованных элементов в системе. Термодинамическая вероятность равна сумме вероятностей всех возможных состояний системы, которые являются полностью эквивалентными друг другу по всем своим термодинамическим свойствам:

$$W = \sum_{n=1}^N \omega_n \quad (1.2)$$

где n – номера элементов системы от 1 до N .

Кроме особых случаев в термодинамике ограничивают набор характеристических свойств (параметров системы). К термодинамическим свойствам относят: давление (P), температура (T), объем (V), внутренняя энергия (U), энтропия (S), теплота (Q), а также различные первые и вторые производные типа: $dV/dT = \beta$ – коэффициент объемного расширения, $dV/dP = \alpha$ – коэффициент сжимаемости, $(\partial Q / \partial T)_V = C_V$ – теплоемкость при постоянном объеме, $(\partial Q / \partial T)_P = C_P$ – теплоёмкость при постоянном давлении и прочие. Другие физические свойства (электрические, оптические, магнитные, механические и др.) обычно не рассматривают.

Параметрами состояния термодинамической системы выступают не все термодинамические свойства, а минимальная их совокупность, однозначно характеризующая состояние системы. Важным понятием в термодинамике

является фаза – сумма гомогенных частей системы одинакового элементного состава и с одинаковыми термодинамическими свойствами, отделенных от других частей поверхностями раздела, на которых термодинамические свойства меняются резко, скачком. Выделяют понятие компонентов системы – ее независимые составляющие, число которых (n) равно разности между общим числом (n_0) элементов в системе и числом уравнений (ν), связывающих некоторые из элементов. Если $\nu = 0$, то системы называют I рода, а при $\nu \geq 1$ – системы II рода. Например, системы из трех элементов (n_0): Al, O₂ и Al₂O₃. Для этой системы есть одно связывающее уравнение (ν): $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$. Соответственно, число компонентов (n): $3-1 = 2$, т.е. независимые составляющие – это Al и O₂, а система является двухкомпонентной, II рода.

Понятие внутренней энергии системы определена такими формами энергии:

- энергия поступательного движения атомов или молекул;
- энергия межмолекулярного взаимодействия (притяжение или отталкивание);
- внутримолекулярная энергия – химическое взаимодействие атомов в системе;
- внутриатомная энергия – электромагнитное излучение или поглощение света (инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазонов) и рентгеновских лучей (проявляется путем переходов электронов со стационарных на другие уровни);
- внутриядерная энергия – в виде радиоактивного излучения, распада или синтеза ядер с выделением (поглощением) энергии, определяемой формулой Эйнштейна.

Важнейшим понятием термодинамики, необходимым в качестве отправной точки определения направления физико – химических процессов, является понятие термодинамического равновесия. Аналитическое понятие (механическое равновесие) интуитивно ясное и его удобно пояснить наглядным

примером. Пусть массивный шарик покоится на гладкой бесконечной плоской поверхности. Его устойчивость, состояние покоя или равновесия полностью определены наличием или отсутствием других сил. Любая горизонтально действующая сила выведет шарик из равновесия и он будет катиться по бесконечной плоскости неограниченно долго. Его неустойчивость может быть ограничена наличием механических препятствий, вязкостью внешней среды, силами трения на контактной поверхности и др. Длительное состояние неустойчивого равновесия в механике определяют понятием ложное равновесие. В термодинамике в подобных ситуациях применяют термин метастабильное состояние, а абсолютную неустойчивость определяют понятием лабильного состояния. Примеры механического равновесия и абсолютной неустойчивости иллюстрируются на рис. 1.1 и 1.2.

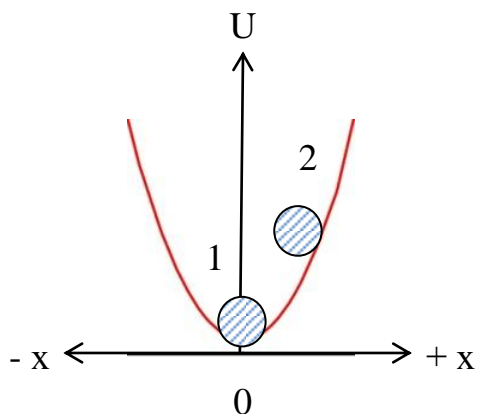


Рис. 1.1
Шарик в «ложбине»

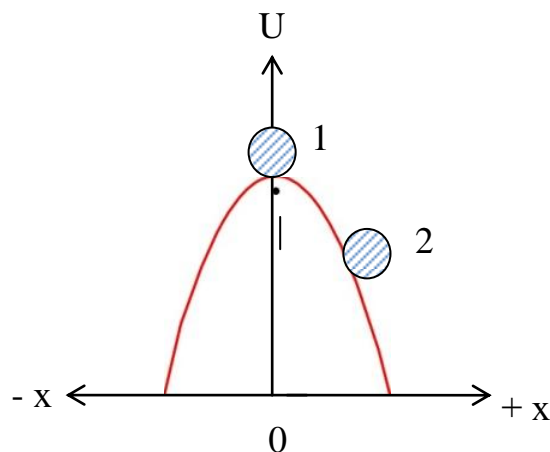


Рис. 1.2
Шарик на «куполе»

При любом отклонении шарика от исходного положения 1, определенного координатой x , в положение 2 (рис. 1.1) – его потенциальная энергия U и геометрия поверхности будут определять стремление к возврату в положение 1. После нескольких колебаний шарик останавливается в устойчивом состоянии равновесия – положение 1. В математической форме условия устойчивого равновесия могут быть записаны:

$$dU/dx = 0, d^2U/dx^2 > 0. \quad (1.3)$$

При самом малом отклонении шарика на рис. 1.2, он не только не стремится вернуться в исходное положение, но скатывается еще ниже, например, в положение 2. Математическая форма условия абсолютно неустойчивого равновесия:

$$\partial U / \partial x = 0, d^2 U / d^2 x < 0 . \quad (1.4)$$

Неустойчивым состояниям шарика в положении 2 в «ложбине» или на «куполе» отвечает математическое условие:

$$dU / dx \neq 0, \quad (1.5)$$

В двумерном пространстве потенциальная энергия является функцией двух координат шарика $U(x, y)$ и общее условие механического равновесия в этом случае записывается:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy = 0. \quad (1.6)$$

Полный дифференциал ∂U равен нулю, т.к. для плоских моделей обе частные производные должны быть равны нулю:

$$\partial U / \partial x = 0 \text{ и } \partial U / \partial y = 0, \quad (1.7)$$

Соответственно, условия устойчивого механического равновесия:

$$dU = 0, d^2 U > 0 . \quad (1.8)$$

Условия неустойчивого механического равновесия:

$$dU = 0, d^2 U < 0 . \quad (1.9)$$

Термодинамическое равновесие описывается математическим условием, аналогичным условию механического равновесия (1.6):

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV, \quad (1.10)$$

где внутренняя энергия $U(S, V)$ также является полным дифференциалом и однозначной функцией двух термодинамических параметров S и V .

В отличие от механического равновесия, где параметры x и y имеют одинаковую размерность, термодинамические параметры S и V имеют неоднородные размерности, но в математическом смысле это не имеет значения. В термодинамике распространено использование сочетания двух свойств – экстенсивного и интенсивного, численное произведение которых

имеет размерность энергии (например, PV , TS , μm , где μ – химический потенциал и масса какого-либо компонента системы). Важно также отметить, что выделяемая или поглощаемая теплота не характеризует состояние системы и нельзя говорить о количестве теплоты, содержащейся в материальном теле. Однако, удивительным образом при делении теплоты на температуру получим функцию состояния – энтропию, о которой уже шла речь, но как о параметре состояния системы. Понятие энтропия введено Рудольфом Клаузиусом в 1865 году и с древнегреческого языка переводится «превращать». По замыслу Клаузиуса энтропия характеризует превращение, превратимость: в циклических, обратимых процессах поглощается столько же энергии, сколько и выделяется. В дифференциальной форме изменение энтропии зависит от изменений количества тепла $dS = dQ/T$ и разность энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 определяется интегралом с подинтегральным выражением dQ/T . Если рассматривать интеграл с подинтегральным выражением dQ , то он будет не определен из-за зависимости от пути интегрирования, т.е. dQ не является полным дифференциалом. Ситуация становится ясной при учете того, что величина $1/T$ играет роль интегрирующего множителя и дифференциал dQ/T является полным.

Выражение (1.10) объединяет, по сути, два начала термодинамики. Первое начало называют законом сохранения и превращения энергии: теплота, полученная системой из внешней среды, затрачивается на производство системой работы (A) и на приращение ее внутренней энергии. В дифференциальной форме I начало термодинамики записывается:

$$dQ = dU + dA \quad (1.11)$$

Легко видеть взаимосвязь (1.11) и (1.10), т.к. $dQ = TdS$, а элементарный процесс работы расширения газа при нагревании $dA = P \cdot dV$.

Второе начало термодинамики утверждает, что при передаче системе теплоты из внешней среды энтропия системы не может убывать или в дифференциальной форме:

$$TdS \geq dQ \quad (1.12)$$

Первое и второе начало термодинамики (1.11) и (1.12) в форме обобщенного принципа можно записать:

$$TdS \geq dQ = dU + dA \quad \text{или}$$

$$TdS \geq dQ = dU + P \cdot dV \quad (1.13)$$

Из (1.13) видно, что чем меньше производимая системой работа, тем сильнее неравенство, т.е. тем больше увеличение энтропии. И наоборот, чем больше значение A , тем слабее неравенство (1.13), тем меньше возрастание энтропии. При максимальном значении работы, характерном для обратимых или близких к ним квазистатистических процессов, возрастание энергии становится минимальным и неравенство (1.13) переходит в равенство (1.10).

Для физико – химических систем важно учитывать равенства химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах при установлении равновесия. Тогда для многокомпонентных гетерогенных физико – химических систем фундаментальное условие термодинамического равновесия с окружающей средой записывается:

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i = 0, \quad (1.14)$$

где F – удельная свободная энергия системы, V – удельный объем, S – энтропия, x_i – концентрация i -го компонента при суммарной концентрации

$\sum_{i=1}^n x_i = 1$, i - номер компонента, n – число компонентов.

Под термодинамическом равновесием подразумевается такое состояние физико – химической системы, при котором достигается абсолютный минимум свободной энергии F по всем внешним параметрам (T, V, x_i). Выражение (1.10)

представляется не всегда удобным для пользования и в (1.14) вместо внутренней энергии (U) целесообразно выбрать другие характеристические функции состояния системы (также имеющие размерность энергии):

$$\text{энтальпия } H = U + PV \quad (1.15)$$

$$\text{свободная энергия } F = U - TS \quad (1.16)$$

$$\text{термодинамический потенциал } \Phi = U - TS + PV \quad (1.17)$$

После дифференцирования (1.15) – (1.17) получим:

$$dH = dU + dPV = T \cdot dS + V \cdot dP \quad (1.18)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.19)$$

$$d\Phi = -SdT + V \cdot dP \quad (1.20)$$

Из выбранных характеристических функций термодинамический потенциал имеет существенную привлекательность из-за его определения через простые для измерения внешние параметры T и P . Вне зависимости от выбранной формы той или иной функции состояния, условия термодинамического равновесия однокомпонентных систем будут аналогичны:

$$dU = 0; d^2U > 0, \quad (1.21)$$

$$dH = 0; d^2H > 0, \quad (1.22)$$

$$dF = 0; d^2F > 0, \quad (1.23)$$

$$d\Phi = 0; d^2\Phi > 0. \quad (1.24)$$

Величина F в (1.19) называется свободной энергией Гельмгольца и фактически характеризует максимальную полезную работу, которая может быть произведена системой (при отсутствии расхода на тепло (1.16)). Величина Φ в последнее время называется свободной энергией Гиббса (обозначают символом G) и она более удобна при рассмотрении процессов при постоянном давлении в системе, т.к. в этом случае работа против постоянного давления будет определяться только изменениями объема системы: $dA = PdV$. Из (1.16) и (1.17) легко видеть взаимосвязь G и F :

$$G = F + PV = U + PV - T \cdot S. \quad (1.25)$$

Форма записи (1.25) показывает, что свободная энергия Гиббса складывается из двух частей:

$$G = (U + PV) - T \cdot S = H - T \cdot S. \quad (1.26)$$

Фактически в (1.26) устанавливается и взаимосвязь G и H – энтальпии, равной сумме внутренней энергии и работы против постоянного давления PV , которая также является функцией состояния системы. Устаревшее название H – теплосодержание, некорректно из-за невозможности определить количество теплоты в материальном теле.

В изолированных физико – химических системах все внутренние процессы развиваются в направлении достижения системой равновесия. В частности, в строго механических системах процессы идут без поглощения или выделения тепла – адиабатически, энтропия в них не изменяется, а роль свободной энергии выполняет механическая энергия. Соответственно, механическое равновесие отвечает минимуму потенциальной энергии, направление самопроизвольных процессов задается стремлением к снижению энергии. Из-за постоянства полной механической энергии в процессах, реализующихся без трения, убыль потенциальной энергии означает равное увеличение кинетической энергии.

В изолированной адиабатической системе равновесие достигается при максимальном значении энтропии, а направление задается условием роста изменений энтропии.

В замкнутых системах условием равновесия является минимум свободной энергии Гиббса, а направление самопроизвольного изменения состояния системы задается направлением убывания свободной энергии Гиббса: $G < 0$. Учитывая (1.26), убыль свободной энергии может быть обусловлена уменьшением энтальпии или возрастанием энтропии, а также их совместным действием в указанных направлениях:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0 \quad (1.27)$$

Уравнение (1.27) является основой для проведения термодинамического анализа химических взаимодействий и чрезвычайно важно для материаловедения.

1.3. Термодинамический критерий химического взаимодействия

Энтальпия и энтропия являются функциями состояния, но каждая в отдельности не могут характеризовать возможность самопроизвольного развития процесса в физико-химической системе. Лишь когда они рассматриваются в качестве параметров состояния системы в составе характеристической функции – свободной энергии Гиббса, то можно по их изменениям ответить на вопрос о термодинамической вероятности развития процесса. Причем, при определении изменения свободной энергии Гиббса, служащей критерием самопроизвольного изменения состояния системы, энтальпийная и энтропийная составляющие в уравнении (1.27) имеют конкурирующий характер, что следует из различия их знаков. При этом следует учитывать, что значения энтальпии образования химических соединений из элементов имеют отрицательные значения, а значения энтропии образования химических соединений из элементов – всегда положительны. Изменение энтальпии и изменение энтропии в различного рода процессах могут иметь и отрицательный и положительный знаки. Наиболее точные результаты критериальной оценки возможности химического взаимодействия получают при анализе конкретных химических реакций в изолированных и закрытых термодинамических системах, которые протекают между соединениями в кристаллическом состоянии. В случаях необходимости учета в химических взаимодействиях газовой или жидкой фазы, твердых растворов, стекол, - требуется прибегать к определенным модельным упрощениям и погрешность в расчетах возрастает

Проведение анализа рассчитанных критериальных значений ΔG для различных химических взаимодействий базируется на фундаментальных термодинамических законах и позволяет оценить:

- направление и энергетическую предпочтительность протекания реакций;
- изменения энтальпии взаимодействий, позволяющие составить тепловые балансы соответствующих процессов;
- вероятность протекания реакций в прямом (слева – направо) или обратном направлении и термодинамическую стабильность образующихся соединений;
- возможности прекращения нежелательных реакций и способы предотвращения образования побочных продуктов;
- рациональные параметры проведения реакций (температура, давление, концентрации реагирующих веществ);
- вероятность получения заданной комбинации соединений в конечном продукте взаимодействия.

Критериальным условием протекания химической реакции в прямом направлении является отрицательное значение ΔG . При $\Delta G > 0$ термодинамически предпочтительнее направление протекания реакции обратное (справа – налево), а $\Delta G = 0$ отвечает установлению равновесия в химической реакции. Чем больше отрицательная величина ΔG , тем выше энергетическая предпочтительность протекания реакции в прямом направлении. Условие равенства значений ΔG для различных реакций отвечает равновероятности протекания процессов взаимодействия по соответствующим механизмам, что характеризует локальное термодинамическое равновесие и равнозначно стационарному состоянию, при котором в реакционной смеси процессы имеют одинаковую энергетическую предпочтительность и одинаковые вероятности образования любого из продуктов взаимодействия.

Величины ΔH и ΔS в уравнении (1.27) определяют из соответствующих зависимостей молярной теплоемкости (C_p) от температуры, которые экспериментально устанавливают с использованием методов электрохимических или калориметрических исследований. Расчет изменения

свободной энергии Гиббса при текущем значении температуры T (ΔG_T) для конкретной химической реакции проводят на основе справочных термодинамических свойств по каждому соединению, участвующему во взаимодействии. В справочниках приводятся термодинамические свойства при нормальной температуре 298,15 К. Наиболее традиционно расчет ведут с использованием следующих данных:

- изменение энтальпии образования соединения из элементов для всех исходных веществ и продуктов взаимодействия ($\Delta H_{298,15}$, кДж/моль);

- энтропии всех исходных соединений и продуктов взаимодействия ($S_{298,15}$, Дж/(моль · К));

- коэффициенты в уравнении зависимости теплоемкости от температуры для всех исходных веществ и продуктов взаимодействия ($C_p = f(T)$).

Наиболее часто применяют табулированные уравнения вида:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \text{ (Дж/моль)}. \quad (1.28)$$

С использованием перечисленных данных алгоритм расчета ΔG_T следующий:

1. определяют изменение энтальпии в реакции при стандартной температуре 298,15 К:

$$\Delta H_{298,15} = \sum \Delta H_{298,15} \text{ (продуктов)} - \sum \Delta H_{298,15} \text{ (исходных)}; \quad (1.29)$$

2. определяют изменение энтропии в реакции при 298,15 К;

$$\Delta S_{298,15} = \sum \Delta S_{298,15} \text{ (продуктов)} - \sum \Delta S_{298,15} \text{ (исходных)}; \quad (1.30)$$

3. определяют изменения коэффициентов в уравнении зависимости теплоемкости от температуры в анализируемой реакции (Δa , Δb , Δc):

$$\Delta a = \sum a \text{ (продуктов)} - \sum a \text{ (исходных)}; \quad (1.31)$$

$$\Delta b = \sum b \text{ (продуктов)} - \sum b \text{ (исходных)}; \quad (1.32)$$

$$\Delta c = \sum c \text{ (продуктов)} - \sum c \text{ (исходных)}; \quad (1.33)$$

4. выражают измененное уравнение для теплоемкости в виде:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2; \quad (1.34)$$

5. определяют изменение энтальпии в реакции при текущем значении температуры (ΔH_T), подставляя значения $\Delta H_{298,15}$ и $C_p = f(T)$ в формулу:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (1.35)$$

6. определяют изменение энтропии в реакции при текущем значении температуры (ΔS_T), подставляя значения $\Delta S_{298,15}$ и $C_p = f(T)$ в формулу:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298,15} + \int_{298,15}^T (\Delta C_p / T) dT; \quad (1.36)$$

7. определяют изменение свободной энергии Гиббса в реакции при текущем значении температуры (ΔG_T), подставляя значения ΔH_T и ΔS_T в формулу:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (1.37)$$

Расчет приводит к получению зависимости $\Delta G_T = f(T)$:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298,15} - T \cdot \Delta S_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT - T \cdot \int_{298,15}^T (\Delta C_p / T) dT. \quad (1.38)$$

Отрицательное значение ΔG является обязательным условием для самопроизвольного протекания химического процесса, но не всегда достаточным. Для реального протекания химического взаимодействия кроме термодинамических условий должны одновременно обеспечиваться и дополнительные условия: кинетические (учитывают необходимость скорости процесса в пределах значений, отмечаемых за время наблюдения взаимодействий); активационные (учитывают необходимость превышения внутренней энергией системы энергетического барьера (энергии активации), достаточного для начала химического взаимодействия) и стерические (учитывают реальную возможность физического контакта реагентов).

1.4. Кинетические и стерические условия химического взаимодействия

Химическое взаимодействие рассматривается в виде превращения исходных веществ в другие вещества, в процессе которого изменяется их

химическое строение. Механизм химического взаимодействия часто отображают в формульной записи химических реакций, в которых исходные вещества называют реагентами, а образующиеся – продуктами. Реагенты и продукты в уравнениях химических реакций находятся в определенных соотношениях, например:



где v_A, v_B, v_C, v_D – стехиометрические коэффициенты; A, B – исходные вещества, реагенты; C, D – продукты реакции.

Под механизмом простой химической реакции подразумевают способ перераспределения атомов и связей в реагентах, превращающиеся в продукты взаимодействия. Реальные химические взаимодействия чаще отвечают понятию сложная химическая реакция, которое рассматривается в виде кинетической схемы, обобщающей всю совокупность элементарных реакций (стадий) и их взаимосвязь между собой.

Химическая кинетика изучает скорость взаимодействия. Скорость простой гомогенной химической реакции (v) равна числу элементарных актов химического взаимодействия в единице объема за единицу времени. Для гетерогенных реакций скорость реакции определяют не в единице объема, а на единице площади контакта. Если гомогенная реакция протекает в замкнутой системе с объемом V , то скорость превращения j – компонента определяется:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_j}{dt}. \quad (1.40)$$

При подстановке в (1.40) вместо количества вещества компонента j (n_j) его мольной концентрации $C_j = n_j / V$, получим:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(c_j \cdot V)}{dt}. \quad (1.41)$$

В случае изменения реакционного объема от V_0 до V (при постоянном давлении) и концентрации от C_0 до C следует учесть необходимость дифференцирования (1.41) по частям:

$$v = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V_0 dc + c_0 dV}{dt} = \frac{dc}{dt} + \frac{c_0}{V_0} \cdot \frac{dV}{dt}. \quad (1.42)$$

Таким образом, скорость превращения компонента j в общем случае зависит от изменений объема реакционной системы (второе слагаемое (1.42)), а не только от изменений концентрации за счет химической реакции (первое слагаемое (1.42)).

При постоянном объеме замкнутой системы и равномерном распределении реагентов скорость химической реакции прямо пропорциональна изменению концентрации реагентов во времени. Скорость расходования реагентов или скорость образования продукта взаимодействия не всегда идентичны понятию скорости реакции. Так, для реакции (1.39) ее скорость определяется:

$$v = \frac{-1}{\nu_A} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \frac{-1}{\nu_B} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \cdot \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \cdot \frac{dC_D}{dt}. \quad (1.43)$$

Знак «минус» указывает, что количество реагентов убывает, а фактически скорость реакции не зависит от того, по какому веществу (А, В, С, Д) экспериментатор следит за взаимодействием.

Однако, только при $\nu_A = 1$ скорость реакции и скорость расходования реагента А тождественны ($v = v_A$). Поэтому, реакция должна приводиться к соответствующему виду путем деления всех стехиометрических коэффициентов на стехиометрический коэффициент реагента, по изменению количества которого будет определяться скорость химической реакции. Единицы измерения скорости химической реакции (моль/(см³·с)) могут быть выражены через другие единицы измерения в необходимых случаях: 1 моль/(л·с) = 10⁻³ моль/(см³·с) = 6,02 · 10²⁰ молекул/(см³·с) = 12,2 · Т⁻¹ кг / (см³·с) = 1,6 · 10⁻² · Т⁻¹ мм.рт. ст. = 1,22 · 10⁻² · Т⁻¹ Па/с. Для сложной реакции определение скорости по промежуточному продукту дает некорректные результаты. В случае неравномерного распределения реагентов в объеме - химическое взаимодействие в разных местах пространства может

протекать с отличающимися значениями скоростей. Истинная скорость реакции в локальном микрообъеме с координатами x, y, z определяется:

$$v(x, y, z) = \frac{dc_{(x,y,z)}}{dt}. \quad (1.44)$$

Средняя скорость реакции в этом случае является обобщающим понятием и определяется интеграционным выражением:

$$v = V_0^{-1} \cdot \int_0^V \frac{dc}{dt} dV. \quad (1.45)$$

Для открытых систем, в которых концентрации веществ изменяются и вследствие химического взаимодействия, и вследствие массообмена с окружающей средой, - скорость реакции определяют в стационарном режиме, когда сравниваются скорости подачи вещества и его химического превращения:

$$v = -u \cdot (c_0 - c) / V, \quad (1.46)$$

где u – объемная скорость подачи реагента, c_0 и c – концентрация реагента на входе и на выходе из объема реакционного пространства.

В случае гетерофазной реакции в открытой системе, где взаимодействие протекает не в объеме, а на поверхности раздела фаз, - в уравнении (1.46) в знаменателе следует учитывать площадь поверхности вместо объема. Для перехода к единицам измерения объемной скорости реакции, необходимо знать соотношение между объемом V , где измеряется концентрация реагента, и площадью поверхности S , на которой происходит превращение:

$$v_s [\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})] = v [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})] \cdot \frac{V [\text{л}]}{S [\text{м}^2]}. \quad (1.47)$$

Рассматривая элементарный акт простой реакции с участием двух частиц $A+B \longrightarrow$ продукты, очевидно, что число элементарных актов будет пропорционально числу встреч частиц A и B , а это число в единице объема за единицу времени прямо пропорционально произведению концентраций этих веществ $c_A \cdot c_B$. По сути, именно это положение и обеспечивает закон действия масс: скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для

реакции $n_A \cdot A + n_B \cdot B \longrightarrow$ продукты. закон действия масс записывается кинетическим уравнением:

$$v = k \cdot c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} = k \cdot \prod_i c_i^{n_i}, \quad (1.48)$$

где \prod_i – символ произведения, c_i – концентрация i – реагента, k – константа скорости реакции.

Константа скорости k численно равна скорости реакции, когда концентрации всех реагентов равны единице: $v = k$ при $c_A = c_B = 1$.

Частота парных столкновений частиц A и B не является единственным фактором, влияющим на протекание взаимодействия. Скорость реакции зависит от доли активных столкновений таких частиц, обладающих необходимой для перекрывания их атомных орбиталей энергией. Для идеальных газов в условиях равновесия скорости молекул распределены согласно закону Максвелла – Больцмана, а фактор эффективных столкновений Z_{AB} (равный произведению частоты столкновений на долю активных соударений частиц) определяется вероятностью нахождения относительных скоростей частиц в интервале значений от u до $u+du$, достаточных для преодоления сил отталкивания:

$$Z_{AB}(u) = \pi (r_a + r_b)^2 [4\pi (\mu/2\pi kT)^{3/2} \exp(-\mu \cdot u^2 / kT) u^3 du], \quad (1.49)$$

где $\pi(r_a + r_b)$ – сечение соударений, μ – приведенная масса ($\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$), K – постоянная Больцмана.

Фактически для того, чтобы произошла реакция молекулам необходимо преодолеть пороговую энергию – энергию активации, затрачиваемую на приобретение молекулами необходимой кинетической энергии (скоростей в интервале от u до $u + du$) и на преодоление внутримолекулярных сил отталкивания, препятствующих перекрытию орбиталей при сближении частиц.

При переходе от скорости частиц к кинетической энергии столкновений из (1.49) можно получить выражение для константы скорости реакции в общем виде:

$$k = Z_{AB} \cdot P \cdot \exp(-E / RT), \quad (1.50)$$

где E – энергия активации, $\exp(-E / RT)$ – определяет долю активных столкновений частиц, приводящих к взаимодействию, P – стерический фактор, определяющий вероятность благоприятной ориентации и геометрической формы частиц для перекрывания орбиталей.

Впервые зависимость константы скорости реакции от температуры в форме уравнения (1.50) экспериментально получена Аррениусом и в логарифмическом виде записывается:

$$\lg k = \lg A - E / (2,3 RT), \quad (1.51)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (1.39), обобщающий факторы Z_{AB} и P .

В химической кинетике существенную роль отводят теории активированного комплекса, которая следует из того, что в процессе элементарной химической реакции частицы из основного энергетического состояния переходят в возбужденное состояние. Переход в возбужденное состояние сопровождается изменением конфигурации реагирующих частиц. Например, в ходе реакции $M + D_2 \rightarrow MD + D$ будут сближаться M и D , а расстояние $D-D$ будет увеличиваться. Если построить график в координатах: x – расстояние $M-D$, y – расстояние $D-D$, Z – потенциальная энергия системы, то сближению M и D_2 будет соответствовать линия в координатах $x-y$, которую называют координатой реакции. Очевидно, что координата реакции является функцией от Z_{M-D} и Z_{D-D} , соответствующую для любой пары точек Z_{M-D} и Z_{D-D} минимуму потенциальной энергии системы. Если отобразить потенциальную энергию реагирующих частиц как функцию от координаты реакции, то получим кривую с максимумом (рис. 1.3).

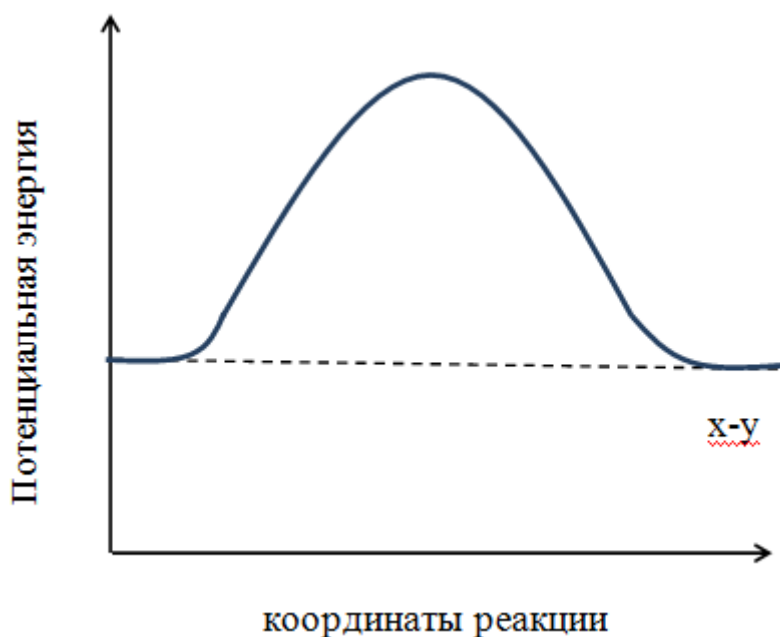


Рис. 1.3. Энергетический профиль реакции

Активированный комплекс представляет собой переходное состояние реагирующих частиц на вершине потенциального барьера в координатах: потенциальная энергия – координата реакции. По сути, активированный комплекс не является частицей, а есть лишь динамическое состояние с определенной структурой, через которое проходят реагирующие частицы, превращаясь в продукты реакции. Однако, активированный комплекс может рассматриваться в качестве молекулы, обладающей обычными термодинамическими свойствами, за исключением того, что движение вдоль координаты реакции приводит к ее распаду с определенной скоростью. Такое допущение позволяет с помощью статистических методов определять концентрацию активированных комплексов и скорость их перехода через критическую конфигурацию активированного состояния. При таком предположении элементарный акт простой реакции с участием двух частиц рассматривается в виде:



где активированный комплекс обозначен X^\ddagger , а все обозначения, относящиеся к переходному, а не равновесному состоянию, - имеют верхний символ « \ddagger ».

Скорость реакции (1.41) может быть записана:

$$v = k [X^\ddagger] = k \cdot K^\ddagger \cdot [A] \cdot [B]. \quad (1.53)$$

В некоторых случаях пользуются, так называемым, адиабатическим приближением, рассматривающим движение электронов и ядер в молекуле раздельно, так как скорость движения электронов существенно выше скорости движения атомов в молекуле. В общем подходе теории активированного комплекса константа скорости бимолекулярной газофазной реакции типа (1.52) может быть представлена [л / (моль · с)]:

$$k = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \cdot \exp [\Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT], \quad (1.54)$$

где N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка, ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger - изменение энтропии и энтальпии при образовании активированного комплекса.

Важно отметить, что началу встречи двух частиц предшествует их диффузионное перемещение, которое оказывает существенное влияние на кинетику реакций в реальных газах, жидкостях и твердых телах. В зависимости от соотношения скорости диффузии частиц и собственно скорости химической реакции разделяют процессы химического взаимодействия на диффузионно – контролируемые (скорость лимитируется скоростью диффузии) и реакционно – контролируемые (скорость лимитируется скоростью химической реакции). Большинство химических реакций протекает с заметной энергией активации и в них началу взаимодействия предшествует огромное число встреч частиц – реакции медленные и контролируются скоростью химических взаимодействий, мало зависят от скорости диффузии. Для таких реакций соотношение констант скорости химической реакции и скорости диффузии (k_D) очень мало $\sim 10^{-11}$, т.к. при 300-400 К k_D имеет порядок $10^9 - 10^{10}$ (л/моль · с) для невязких жидкостей.

Вместе с тем, встречаются химические реакции, протекающие очень быстро и с малой энергией активации. В них скорости диффузии и химического взаимодействия близки между собой, что ограничивает суммарную скорость процесса диффузией частиц – реагентов в реакционную зону. Практически без энергии активации протекают такие быстрые реакции, как рекомбинация ионов, атомов и радикалов. Константу скорости поступательной диффузии выражают с помощью соответствующих коэффициентов диффузии реагентов (D_A, D_B) и их средних радиусов (r_A, r_B):

$$K_D = 4\pi (r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B) [\text{см}^3/\text{с}] = 4\pi \cdot 10^{-3} \cdot N_A (r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B) \quad [\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}], \quad (1.55)$$

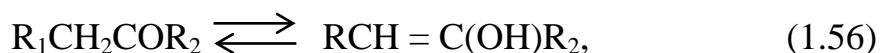
где r_A и r_B выражены в см, D_A и D_B – в $\text{см}^2/\text{с}$.

Во многих химических процессах (галогенирование, окисление, полимеризация, распад и др.) участвуют активные промежуточные продукты реакций – свободные радикалы. Это нейтральные многоатомные частицы с неспаренным электроном на внешней электронной оболочке. Особенно важны радикалы со свободной валентностью на углероде, которые делят на δ - и π -типы, в зависимости от нахождения неспаренного электрона на δ - или π -орбитали, что обуславливает особенности сохранять геометрию исходной молекулы или изменять ее, соответственно. Для сопоставления активностей радикалов используют относительную кинетическую характеристику – химическую активность, которую обычно определяют по соотношению констант скоростей реакции двух сравниваемых частиц. Свободные радикалы являются парамагнитными частицами из-за наличия неспаренного электрона и экспериментально обнаруживаются проявлением этого свойства, например, методом электронного парамагнитного резонанса. Другое важное свойство радикалов – стабильность, характеризуемая временем их жизни, релаксации (время, за которое концентрация частиц уменьшается в e раз) или периодом полупревращения (время, за которое концентрация частиц снижается

наполовину). В первом приближении стабильность обратно пропорциональна сумме скоростей генерирования и гибели радикалов.

Среди углеродсодержащих, чрезвычайно активных частиц, выделяют карбены (ненасыщенные, незаряженные частицы, в состав которых входит атом углерода с шестью электронами на внешней электронной оболочке R_2C), карбокатионы (ионы, несущие положительный заряд на атоме углерода) и карбанионы (отрицательно заряженные ионы, содержащие углерод с неподеленной парой электронов).

Время жизни карбенов $10^{-3} - 10^{-6}$ с, а особой химической активностью отличаются галогенидкарбены: F_2C , Cl_2C и Br_2C . Двойную роль в химическом взаимодействии могут оказывать лабильные молекулярные комплексы (ассоциат из двух и более молекул, в котором каждая из них в значительной степени сохраняет свою химическую и физическую индивидуальность). В частности, карбонильным соединениям присуще свойство находиться в двух формах одновременно за счет установления равновесия карбонильной и енольной формы:



где R_1 и R_2 – различающиеся между собой углеводородные заместители.

Равновесия (1.56) в обычных условиях сдвинуто влево из-за малой устойчивости енольной формы, однако, в реакционное взаимодействие вступает сначала именно она, как более активная. Поэтому, если есть факторы в реакционной среде, способные стабилизировать малоактивную форму, то подобные молекулярные комплексы могут замедлять взаимодействие за счет «пассивации» реагента.

1.5. Характеристика окислительно-восстановительных реакций, реакций распада и цепных реакций

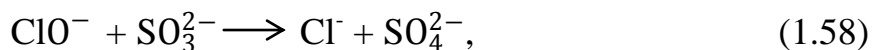
Процессы горения и взрыва в основе своих механизмов, как правило, содержат одну или комбинацию реакций, виды которых вынесены в название

настоящего раздела. Обратное утверждение, что развитие этих видов реакций по отдельности или в определенной комбинации означает развитие горения или взрыва, - некорректное из-за неучтенности скорости процесса и сопровождающих эффектов. Поэтому, следует определиться в первую очередь с сутью отмеченных видов химических реакций.

Спецификой окислительно-восстановительных реакций, выделяющей их из других видов химических взаимодействий, является перенос электронов от одного реагента (восстановителя) к другому (окислителю). В некоторых случаях идентификация таких реакций не вызывает затруднений, например:

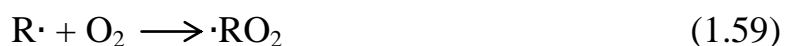


В случае реакций, сопровождающихся разрывом одних и образованием других связей, переносом атомов, - распознать окислительно – восстановительные реакции по виду уравнения значительно сложнее, например:



где SO_3^{2-} - восстановитель, ClO^- - окислитель.

В реакции (1.58) наряду с окислением – восстановлением наблюдается гетеролитическое замещение Cl^- на SO_3^{2-} у атома кислорода. Другой пример:



В реакции (1.48) радикал $\text{R}\cdot$ окисляется и одновременно протекает гомолитическое присоединение $\text{R}\cdot$ к O_2 .

Важным понятием для окислительно – восстановительных процессов является степень окисления, характеризующая состояние атома в молекуле и дающая количественную оценку глубины окисления атома в соединениях. Понятие степень окисления не тождественно валентности, которая не учитывает полярности химических связей, следовательно, не имеет знака и в простейшем случае определяется числом электронов атома, идущим на образование общих электронных пар в соединении. Проиллюстрировать различие валентности и степени окисления можно на примере электронного

строения атома азота и его соединений. Электронная оболочка атома азота имеет 7 электронов, два из которых заполняют S подуровень основного уровня (главное квантовое число $n=1$). На втором уровне ($n=2$) подуровень S также заполнен двумя электронами с противоположными спинами, а подуровень P заполнен лишь частично, три электрона являются неспаренными и занимают различные позиции в пространстве координат x, y, z . Соответственно, атом азота (${}^7\text{N}$) отображает электронная формула $1s^2 2s^2 2p^3$ или электронно – графическая схема:

$sp_x p_y p_z$



В табл. 1.1. представлены аналитические и структурные формулы азотсодержащих соединений, а также валентность и степень окисления азота в этих соединениях.

Таблица 1.1

Сопоставление понятий валентность и степень окисления

№	Формула и название соединения	Структурная формула	Валентность	Степень окисления
1	N_2 (азот)	$\text{N} \equiv \text{N}$	3	0
2	NH_2OH (гидроксиламин)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{N} - \text{OH} \\ \text{H} \quad \diagup \end{array} $	3	-1
3	$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ (гидразин)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \diagdown \quad \quad \diagup \quad \text{H} \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \text{H} \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \text{H} \end{array} $	3	-2
4	NH_3 (аммиак)	$ \begin{array}{c} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{N} - \text{H} \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{H} \end{array} $	3	-3

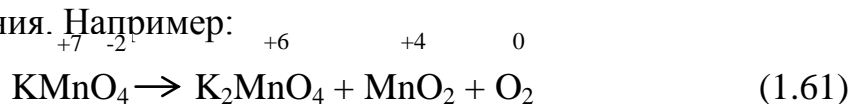
Из табл. 1.1 видны отличия валентности от степени окисления, которая является условным зарядом атома в предположении, что молекула состоит

только из ионов. Для простых веществ степень окисления равна нулю. В ионных соединениях заряд иона отвечает степени окисления, а сумма всех степеней окисления атомов в соединении – равна нулю. Степень окисления углерода в органических соединениях определяется брутто – формулой этих соединений. Постоянную степень окисления в различных соединениях имеют атомы К, Na (+1); Mg, Ca (+2); Al (+3); H (+1, кроме гидридов, где степень окисления водорода: -1); F, Cl, Br (-1); O (-2, кроме пероксидов, где степень окисления кислорода: -1).

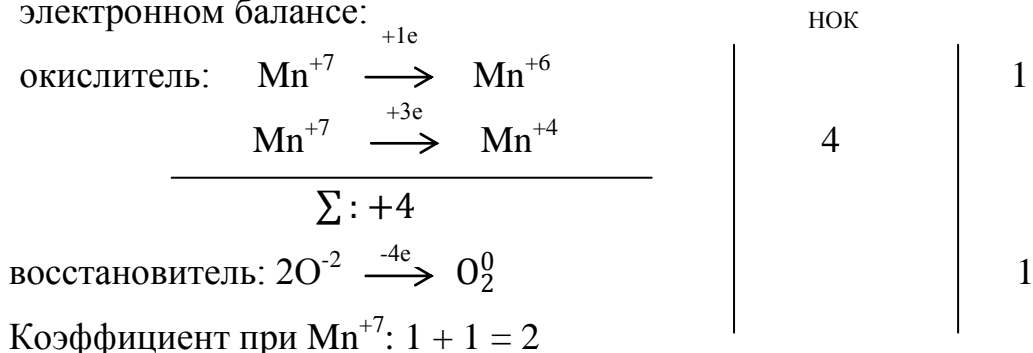
Реакции, в которых окислитель и восстановитель изменяют свои степени окисления на одну и ту же величину, называют комплементарными. Атомы, ионы или молекулы, которые присоединяют электроны, называют окислителем, а которые отдают электроны – восстановителем. В ходе реакции окислитель восстанавливается (степень окисления уменьшается), а восстановитель – окисляется (степень окисления повышается), т.е. процесс присоединения электронов – восстановление, а отдачи электронов – окисление.

Составление уравнений окислительно – восстановительных реакций (в английской аббревиатуре Red – Ox) представляет определенную сложность и часто требует предварительного составления электронного баланса. Алгоритм метода электронного баланса предусматривает следующие этапы:

1. Не уравненную реакцию записывают в молекулярной форме (реагенты → продукты) и определяют атомы элементов, которые изменяют свои степени окисления. Например:



2. Составляют схемы изменения степеней окисления для атомов (определенных в п.1) и находят наименьшее общее кратное (НОК) в электронном балансе:



3. Переносят коэффициенты при восстановителе и окислителе из схемы электронного баланса в уравнение с молекулярной формой записи, учитывая НОК и количество атомов, изменяющих степень окисления:

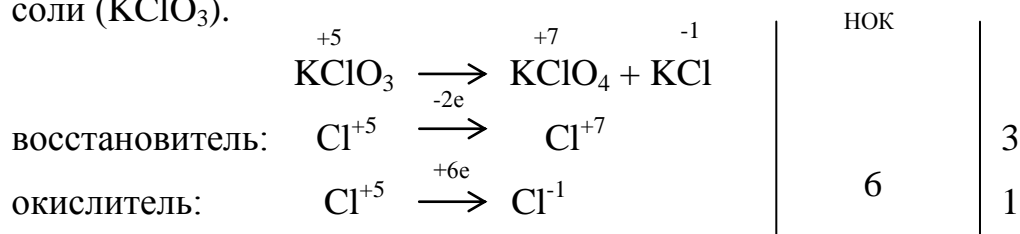


4. Баланс кислороду выполняется в последнюю очередь и при необходимости – корректируется.

Классифицировать окислительно – восстановительные реакции можно по различным признакам. Например, по типу частиц, вступающих во взаимодействие различают: ионные, ион – молекулярные, молекулярные, ион – радикальные. Однако, чаще окислительно – восстановительные реакции классифицируют по принадлежности к четырем группам:

1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления – восстановления, где обмен электронов происходит между различными атомами, молекулами и ионами.
2. Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления, где атом одного элемента в составе реагента окисляется, а атом другого элемента этого же вещества – восстанавливается. К этой группе относятся многие реакции термодеструкции, например, ранее рассмотренная реакция термического разложения при $200 - 250^\circ\text{C}$ KMnO_4 по уравнению (1.62).

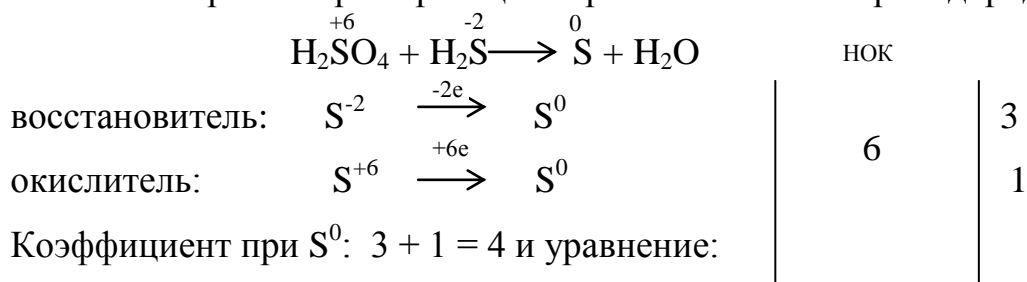
3. Реакции самоокисления – самовосстановления (дисмутации или диспропорционирования), в которых атомы одного и того же элемента, входящие в состав исходного вещества одновременно окисляются и восстанавливаются. Например, термическое разложение бертолетовой соли (KClO_3).



Коэффициент при Cl^{+5} : $3 + 1 = 4$ и уравнение:



4. Реакции конмутации или контрдиспропорционирования, атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных реагентов, одновременно окисляются и восстанавливаются. В качестве примера может быть рассмотрена реакция серной кислоты с сероводородом:



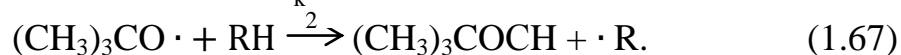
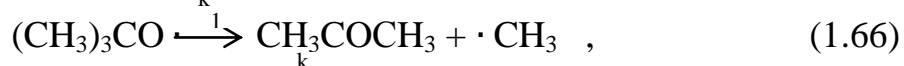
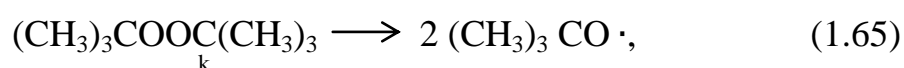
Коэффициент при S^0 : $3 + 1 = 4$ и уравнение:



Механизмы окислительно – восстановительных реакций являются сложными и рассматриваются с помощью различных теоретических моделей (туннельного переноса электронов, модель Маркуса – с малым перекрытием электронных орбиталей, модель Амиса – мостиковая модель, Бердников – Богданчиков – Догондзе – модель кванто – химического внешнесферного переноса электрона и других).

Реакции распада могут рассматриваться по другим признакам (подобно ранее рассмотренным окислительно – восстановительным реакциям (1.62, 1.63)). Вне зависимости от классификации важными особенностями реакций распада являются следующие:

1. Источником энергии для разрыва химической связи могут являться: внешние параметры воздействия (температура, давление и др.), активное столкновение с другими молекулами, лабильное или метастабильное состояние в строении самого соединения.
2. Избыток колебательной энергии от источника концентрируется в молекуле на одной наиболее слабой связи, после чего происходит ее разрыв. Образовавшиеся в продуктах радикалы могут стимулировать дальнейший распад, обеспечивая фрагментацию молекулы по нескольким связям. При этом характерным является зависимость состава продукта от концентрации акцептора свободных радикалов. В частности, в присутствии акцептора радикалов (RH) распад пероксида трет – бутила идет по реакции:



Соотношение концентраций стабильных продуктов взаимодействия в этих реакциях определяется:

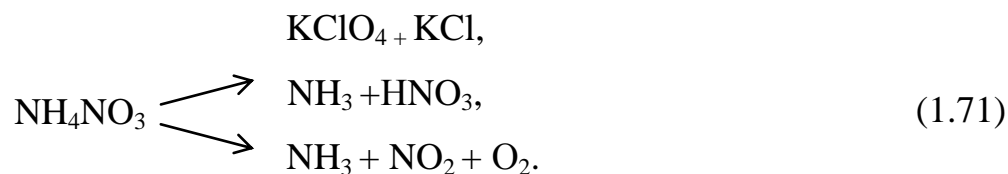
$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] / [(\text{CH}_3)_3\text{COH}] = k_1 / k_2 \cdot [\text{RH}]. \quad (1.68)$$

В отсутствие RH распад пероксида идет по механизму другой реакции:

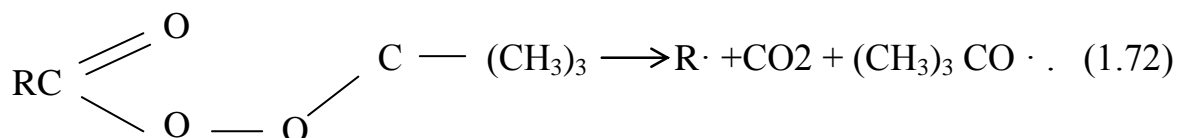


В этом случае отмечается качественно другой состав продуктов реакции. Возможность реализации реакций распада сразу по нескольким механизмам является достаточно частой, т.к. акцептор радикалов может образоваться в качестве промежуточного продукта взаимодействия и обуславливать ветвление пути протекания процесса. Характерными примерами являются реакции термического разложения пожаровзрывоопасных веществ – бертолетовой соли (KClO_3) и аммиачной селитры (NH_4NO_3):

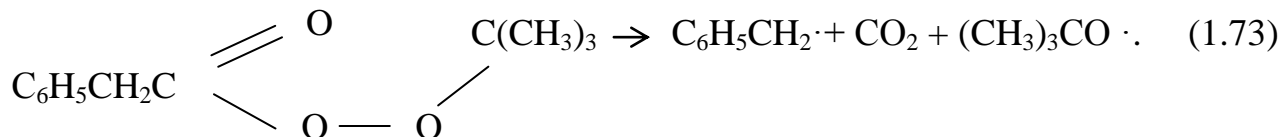




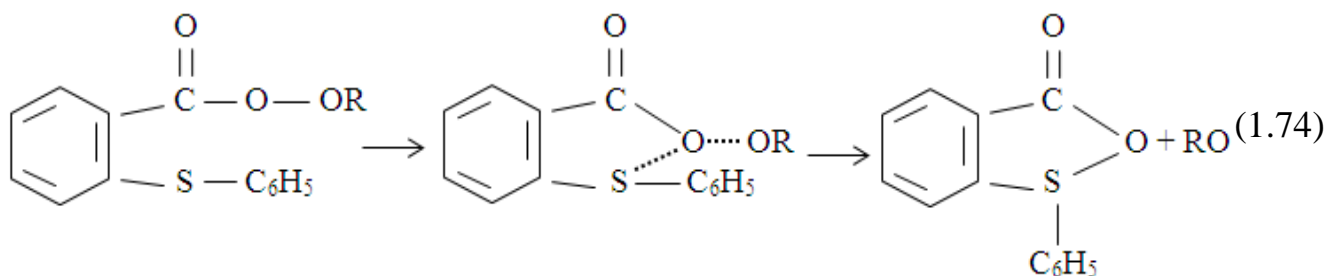
3. Разрыв одной связи обеспечивает, как правило, образование активированного комплекса с объемом, который больше объема исходной молекулы. Последствием этого является замедляющее влияние избыточного давления на скорость распада (при реакциях в жидкой фазе).
4. Согласованный разрыв сразу двух связей с образованием молекул и двух радикалов иногда энергетически более выгоден, чем разрыв только одной связи. В частности, реакция распада:

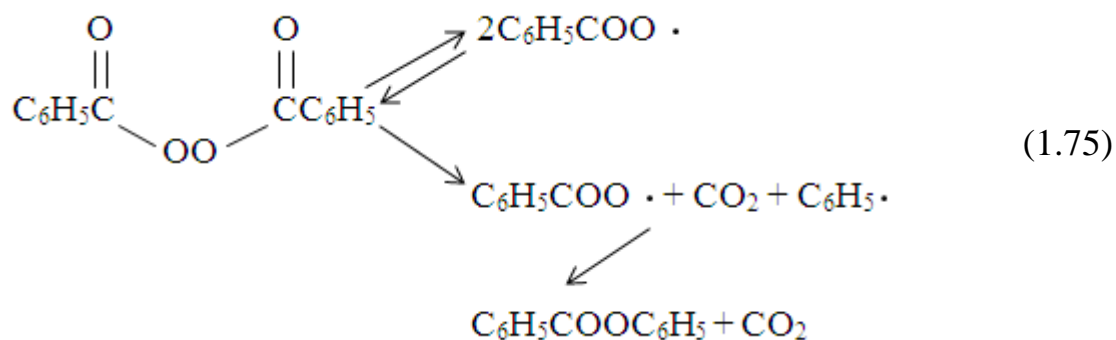


Эта реакция реализуется за счет энергетической выгоды при ослаблении связи R—C, что обеспечивается увеличением углеводородной цепи радикала и соответствующей его стабилизацией:



5. Распад с перестройкой связей (разрыв одной или нескольких и образование новой или новых) характерны для сложных органических веществ, например, ортозамещенных эфиров надбензойной кислоты (1.74) и пероксида бензоила (1.75):





б. Реакции диссоциации соединений на ионы различного типа (спонтанные, по связи углеродметалл, декарбоксилирование, элиминирование (отщепление) и другие) являются лишь отдельными стадиями, инициирующими начало активного химического взаимодействия.

Идея цепного развития большого числа химических реакций заложена в 1913 году М. Боденштейном и вскоре (1918 г.) развита В. Нернстом. В настоящее время под цепной реакцией подразумевается радикальная реакция, превращения в которой реагентов в продукты реализуются путем многократного чередования элементарных актов с участием свободных радикалов или атомов. С развитием теории цепных реакций вырабатывалась и специфическая терминология, что требует дать некоторые определения.

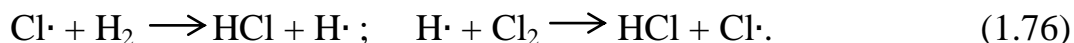
Под активными центрами подразумевают свободные радикалы, атомы и возбужденные молекулы, принимающие участие в цепной реакции.

Зарождение (иницирование) цепи – образование активных центров из ранее неактивных молекул под действием различных факторов (химических реагентов, распада инициатора на радикалы, фотохимических, радиационного характера (рентгеновское излучение, γ – излучение, электроны и т.п., механических, ультразвука и др.).

Продолжение цепи – реакции активных центров с исходными веществами с образованием продуктов, в которых сохраняются активные центры. Теоретическая возможность сохранения активных центров в продуктах следует

из принципа неуничтожимости свободной валентности в реакциях активных центров с валентонасыщенными молекулами.

Звено цепи- последовательность элементарных актов продолжения цепи, ограниченная образованием исходного типа активного центра, например:



Длина цепи – среднее число звеньев цепи, которые необходимы для появления в реакционной системе одного активного центра. Обычно длина цепи определяется отношением скорости реакции к скорости обрыва процесса образования центров из одного активного центра.

Обрыв цепи – факт гибели активного центра в результате взаимодействия с другим активным центром, с молекулой, с поверхностью реактора и других причин.

Разветвление цепи – образование нескольких активных центров из одного активного центра.

К числу признаков цепных реакций относят:

- ускорение под действием инициаторов, т.е. если одна распавшаяся молекула вещества – инициатора вызывает превращение нескольких молекул реагентов. В математической форме соответствующее условие записывается неравенством: $\Delta v / v_i > 1$, где Δv – увеличение скорости реакции при введении инициатора, v_i – скорость реакции по i -му компоненту;

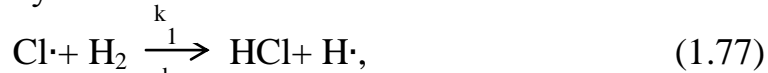
- свет и проникающее излучение иницируют цепные реакции, т.к. в них квантовый выход в продуктах всегда больше единицы, т.е. больше, чем в реагентах;

- имеются вещества – ингибиторы, введение которых в реакционную систему уменьшает скорость протекания взаимодействия. Причем скорость расходования ингибитора всегда существенно меньше в цепной реакции, чем собственно скорость неингибированной реакции.

Выделяют цепные неразветвленные и разветвленные реакции. Примером первых является взаимодействие водорода с хлором, в котором реакция

развивается в форме чередования последовательных этапов. Этой реакции отвечает молекулярное уравнение $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ и она легко инициируется фотохимическим воздействием (квантами света $h\nu$): $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$.

Продолжение цепи реализуется в этапах:



Обрыв цепи происходит в реакции с участием $\text{Cl}\cdot$ на механических примесях или стенках сосуда (M), продолжение цепи лимитируется реакцией атома хлора с молекулой водорода, а также возможным взаимодействием атомов водорода до молекулярного водорода:



Условием образования длинной цепи является $k_1 \cdot [\text{H}_2][\text{Cl}\cdot] = k_2 \cdot [\text{Cl}_2][\text{H}\cdot]$, т.е. между концентрациями активных центров отмечается линейное соотношение: $[\text{Cl}\cdot] / [\text{H}\cdot] = k_2 [\text{Cl}_2] / (k_1 \cdot [\text{H}_2])$.

В отличие от неразветвленных цепных реакций в разветвленных обязательно имеется одна или несколько стадий, в которых количество образующих активных центров больше, чем в исходных реагентах. Физический смысл разветвления заключается в том, что в определенных звеньях цепи увеличивается число свободных валентностей, а так как валентность может изменяться только на четное число, то из одной свободной валентности образуется три новых. Характерной чертой разветвленных цепных реакций является их развитие только при наличии четких критических явлений по температуре, давлению, размерам реакционного сосуда, состоянию его поверхности, влиянию примесей и т.д. Значения критических параметров строго разграничивают область, где реакция очень медленная и практически не идет, от области, в которой скорость взаимодействия экспоненциально возрастает до очень существенных значений, реакция завершается в течение

долей секунды и воспринимается как самовоспламенение. При этом на графической зависимости давления и температуры отмечается характерная форма кривой, похожая на полуостров (рис. 1.4).

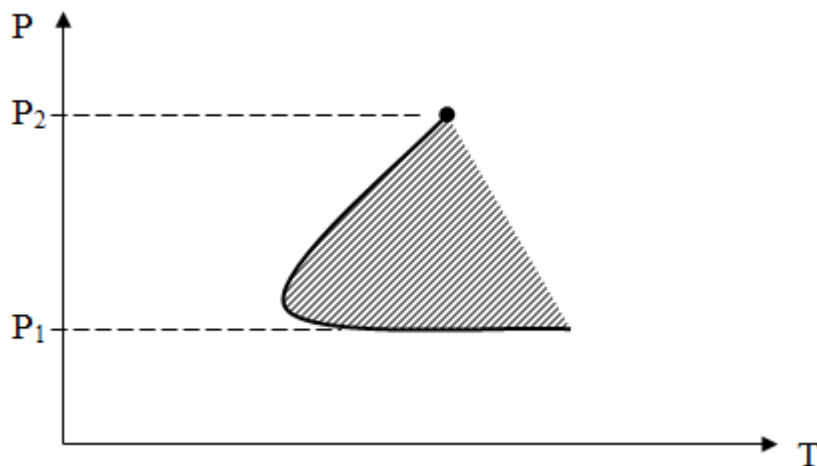


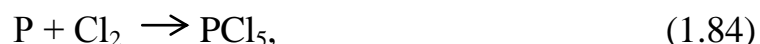
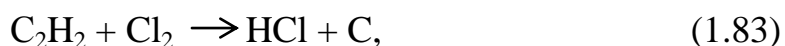
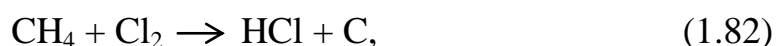
Рис. 1.4. «Полуостров» воспламенения.

Для большинства случаев самовоспламенения наряду с нижним пределом значений параметров, существует и верхний их предел, что впервые объяснили Хиншельвуд и Томсон на примере реакции между H_2 и O_2 . Горение водорода детально изучалось и механизм разветвленных цепных реакций был показан Н.Н. Семеновым именно на этом взаимодействии. Критические условия параметров этого процесса определены тем, что скорость этапов разветвления и обрыва цепи равны при нижнем пределе давления (p_1), выше которого взаимодействие протекает в нестационарном режиме (рис. 1.4). Ниже давления p_1 разветвление конкурирует с обрывом цепей на стенках сосуда и реакция существенно зависит от соотношения площади поверхности и объема сосуда, от наличия на поверхности сосуда тех или иных химических веществ. При значениях давления от p_1 до p_2 скорость этапов размножения цепи превышает скорость этапов обрыва цепи и реакция протекает очень быстро, процесс можно провести практически изотермично. При давлении выше, чем верхнее критическое значение p_2 , реакция протекает стационарно и зависит от температуры, т.к. обрыв цепей в объеме становится более эффективным из-за повышения вероятности тройных столкновений, чем разветвление (двойные

столкновения). Наличие критической температуры, ниже которой при любом давлении реакция воспламенения не происходит, обусловлено традиционными причинами: термодинамическими, стерическими и кинетическими.

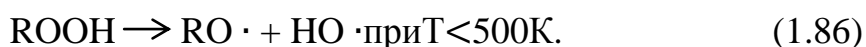
По Н.Н. Семенову есть два и только два типа самовоспламенения: тепловое и цепное. Первый тип реализуется, если энергия химической реакции, первоначально сосредоточенная на продуктах, не может перейти в любые другие формы кроме тепловой и теплоотвод не сбалансирован с теплоприходом. Если же, энергия возбуждения продуктов может быть использована на образование активных центров в элементарных реакциях размножения, то происходит автоускорение взаимодействия и цепное воспламенение, как результат. Во многих сложных процессах, в которых энергия, запасенная в виде химически активных промежуточных частиц, образующихся в энергетически выгодных стадиях реакции, затрачивается затем на ускорение энергетически менее предпочтительных и лимитирующих стадий, что в итоге приводит к ускорению суммарного взаимодействия. Подобный подход позволяет объяснять на качественном уровне влияние катализаторов и ингибиторов (антиоксидантов, антипиренов, стабилизаторов) химических взаимодействий.

Можно привести много примеров реакций самовоспламенения, реализующихся через механизм цепного разветвления. В частности, самовоспламенение в среде хлора метана, ацетилен, фосфора, нагретой воды в струе фтора:

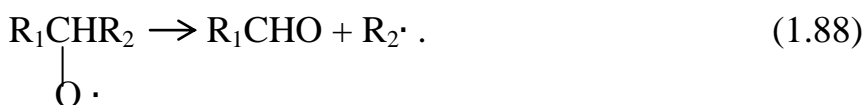
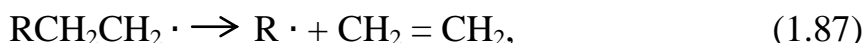


Однако, представляется рациональным отметить характерные черты окисления углеводородов в газовой фазе:

1. Окисление протекает автоускоренно, но с малым ускорением, т.к. скорость пропорциональна $e^{\psi t}$, где значение ψ в пределах $10^{-2} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.
Причина в вырождении разветвления цепи по реакции:



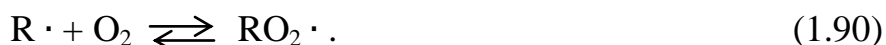
2. Сопровождается интенсивной деструкцией молекулы с образованием низкомолекулярных спиртов, альдегидов, олефинов, CO и CO₂ за счет распада алкильных и алкоксильных радикалов:



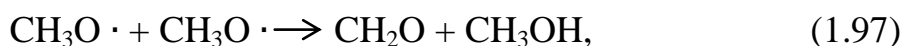
3. Более вероятно не рекомбинация радикалов при встрече, а взаимодействие с образованием новых радикалов:

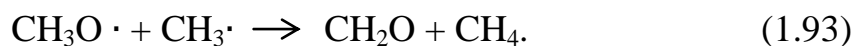


Причиной этого полагают обратимость выше 600K реакции:



4. Начиная с пропана и более высокомолекулярных углеводородов отмечается температурная область 600-700K, в которой скорость реакции уменьшается с ростом температуры («отрицательный температурный коэффициент»). Причиной полагают смену механизма процесса за счет преобладания в нем крекинга (разложения алкильных радикалов) и снижения образования продуктов, способных к разветвлению цепи.
5. Имеется характерная температурная область (е пропана 530-590K), в которой наблюдаются вспышки холодного пламени в ходе окисления. Причиной полагают образование формальдегида (CH₂O) в возбужденном состоянии (способном обеспечить холодное свечение) по реакциям рекомбинации с участием метоксильного радикала:





В области холодных пламен часто возникает характерное двухстадийное низкотемпературное самовоспламенение: вспышка в газовой смеси холодного пламени угасает, а через некоторый промежуток времени происходит тепловое самовоспламенение. При этом давление и температура взаимосвязаны сложным образом (рис. 1.5).

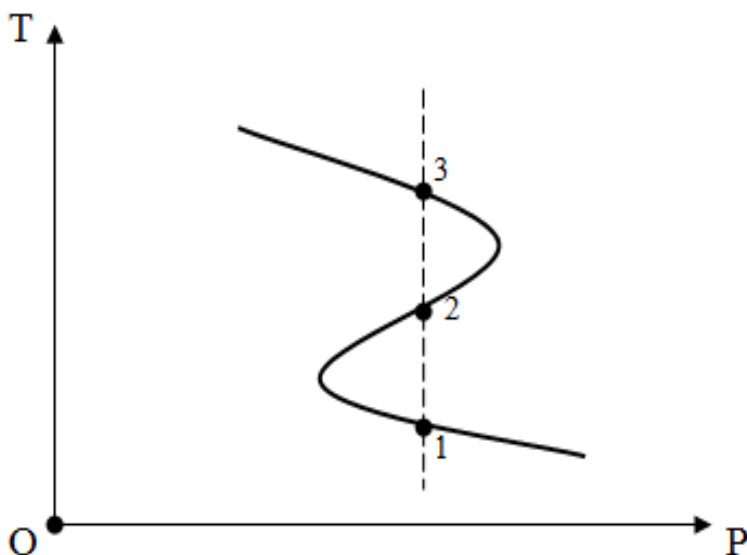


Рис. 1.5. Зависимость температуры воспламенения газообразных углеводородов от давления с наличием трех предельных значений самовоспламенения.

1.6. Контрольные вопросы

К разделу 1.1.

1. В чем отличие процессов в физико-химических и механических системах?
2. Дайте классификацию физико-химических систем по характеру взаимоотношений с окружающей средой.
3. Может ли быть конденсированная система гомогенной?
4. Охарактеризуйте понятие «параметры состояния» системы.
5. Дайте определение понятию физико-химический процесс.
6. Укажите отличие экстенсивных и интенсивных параметров состояния системы.
7. Что взаимосвязывают функции состояния?

К разделу 1.2.

1. Охарактеризуйте понятие энтропия с позиций термодинамики.
2. Дайте определение понятию «фаза».
3. Дайте определение «компонентов системы».
4. Какие формы энергии включает в себя понятие внутренняя энергия системы в термодинамике?
5. Определите понятие термодинамического равновесия и сравните его с механическим равновесием.
6. Чем отличается лабильное состояние термодинамической системы от метастабильного?
7. Допустимо ли применять термин «теплосодержание», определяя его количеством теплоты, содержащейся в материальном теле?
8. Представьте дифференциальную зависимость изменения энтропии от изменения количества тепла при переходе системы от состояния 1 к состоянию 2 при определенной температуре.
9. Каким образом функция состояния – энтальпия взаимосвязана с внутренней энергией, давлением и объемом термодинамической системы?
10. Каким образом функция состояния – свободная энергия Гиббса взаимосвязана с энтальпией, энтропией и температурой термодинамической системы?

К разделу 1.3.

1. Какая функция состояния является критерием возможности развития процессов в физико-химической системе?
2. Какие возможности прогнозирования процессов представляет анализ рассчитанных значений изменений энергии Гиббса?
3. Какое значение изменений энергии Гиббса характеризует термодинамическую возможность протекания химической реакции в прямом направлении?
4. С использованием каких термодинамических данных проводят анализ функции $\Delta G = f(T)$?
5. Представьте общую схему алгоритма расчета значений функции $\Delta G = f(T)$.
6. Почему расчет значений $\Delta G = f(T)$ дает представление только в термодинамической вероятности реализации процесса?

К разделу 1.4.

1. Дайте определение скорости химической реакции.
2. Чем определяется стационарный режим протекания химической реакции?

3. В чем проявляется специфика в определении скорости гетерофазной реакции в отличие от гомогенной?
4. Сформулируйте закон действия масс.
5. Как взаимосвязана константа скорости реакции с её скоростью?
6. Как взаимосвязана константа скорости реакции с энергией активации?
7. Поясните термин «стерический фактор».
8. Что предполагает термин «активированный комплекс»?
9. Поясните, чем лимитируется скорость химической реакции в реакционно-контролируемых и диффузионно-контролируемых взаимодействиях.
10. Определите понятие «свободный радикал».

К разделу 1.5.

1. Какая относительная черта присуща окислительно-восстановительным реакциям?
2. Приведите алгоритм расстановки стехиометрических коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.
3. Какие особенности характерны для реакции распада?
4. На реакциях разложения бертолетовой соли (KClO_3) и аммиачной селитры (NH_4NO_3) продемонстрируйте неоднозначность продуктов реакций.
5. В чем заключалась идея М. Боденштейна о ценном развитии радикального взаимодействия?
6. Какие стадии выделяют в цепном механизме химических реакций?
7. В чем отличие цепных разветвленных и не разветвленных реакций?
8. Проанализируйте характер зависимости давления от температуры для цепной разветвленной реакции.
9. Поясните суть самовоспламенения по Н.Н. Семенову: теплового и цепного.
10. Укажите причину вспышек холодного пламени в ходе окисления углеводородов в газовой фазе и проиллюстрируйте возможность характерного двухстадийного самовоспламенения на зависимости $P = f(T)$.

ТЕМА 2. ГОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

2.1. Общие понятия и классификация видов горения

Горением называют сложный физико – химический процесс, основой которого является быстропротекающая окислительно – восстановительная реакция, сопровождаемая интенсивным выделением продуктов взаимодействия, значительного количества тепла и светового излучения.

Существуют различные классификационные признаки горения. В частности, в зависимости от скорости процесса различают: тление, собственно горение, взрыв и детонацию. Скорость процесса определяется в этом случае перемещением пламени по неподвижной смеси горючих компонентов вдоль нормали к ее поверхности. Строго установленных, разграничительных значений по скорости нет. Однако, для тления максимальная скорость перемещения пламени обычно составляет значения до нескольких сантиметров за секунду. Нормальная скорость горения смеси метана (10,5%) с воздухом характеризуется значением около 37 м/с, а о собственно горении судят по перемещению пламени со скоростями от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров в секунду. Взрыв соответствует более быстрому превращению веществ, соответственно, сопровождается более интенсивным выделением энергии и образованием сжатых газов, а распространение пламени происходит со скоростью до сотен метров в секунду. Детонация из – за сверхбыстрого превращения веществ происходит в их очень тонком слое, скорости распространения пламени превышают скорость звука (тысячи метров в секунду) и характеризуется резким скачком давления вблизи места взрывного превращения до 20-30 кПа.

По агрегатному состоянию компонентов горючей смеси в реакционной зоне выделяют гомогенное и гетерогенное горение. К гомогенному относят только горение газообразных веществ. Горение веществ в других агрегатных состояниях полагают гетерогенным, для которого необходима дополнительная стадия процесса, связанная с подогревом веществ в жидком или твердом

состоянии до образования над поверхностью газообразных продуктов их испарения и разложения.

Для реализации окислительно – восстановительной реакции требуется компонент, который окисляется (горючее), восстанавливающийся компонент (окислитель) и воздействие внешних энергетических параметров (источник воспламенения). Соответственно, допускается классификация горения по способу образования горючей смеси: кинетическое – компоненты горючей смеси заранее смешаны или необходимым образом подготовлены для протекания горения, лимитируемого скоростью химической реакции; диффузионное – скорость горения лимитируется диффузией компонентов в реакционную зону.

По механизму пространственного распространения горения выделяют следующие виды:

- дефлаграционное – пламя распространяется путем послышного воспламенения холодной горючей смеси путем передачи тепла от зоны горения в подготовительную зону за счет теплопроводности и, частично, излучения;
- детонационное – пламя распространяется путем быстрого адиабатического сжатия до критического значения давления воспламенения горючей смеси ударной (детонационной) волной, которая образована продуктами сгорания.

По газодинамическому режиму выделяют горение:

- ламинарное (струйчатое), при котором компоненты горючей смеси поступают в реакционную зону свободно движущимся потоком, поведение которого подчиняется законам молекулярной или слабо конвективной диффузии, а направление отдельных частиц в потоке совпадает;
- турбулентное, при котором в потоке компонентов горючей смеси к реакционной зоне наблюдаются интенсивные завихрения с перемешиванием реагентов и продуктов горения, а направления отдельных частиц потока распределены хаотично.

В гидро- и газодинамике режимы течения характеризуют с помощью критерия Рейнольдса (Re). До значений $Re < 2320$ режим горения полагают

ламинарным, при значении Re в интервале от 2320 до 10000 – режим полагают переходным, а при $Re > 10000$ – режим турбулентный. Запутанные траектории движения отдельных частиц потока и пульсационных скоростей обеспечиваются с большей вероятностью в потоках с меньшей вязкостью (μ) и с более высокой массовой скоростью компонентов ($\rho \cdot g$) в канале определенного диаметра (d). Именно эти характеристики и взаимосвязывает критерий О. Рейнольдса (1883 г.):

$$Re = W \cdot d \cdot \rho / \mu, \quad (2.1)$$

где W – скорость потока.

Формула (2.1) уже стала примером ассоциативного запоминания благодаря применению аббревиатуры « $ve - d - ro$ меда», а по сути отображает соотношение между силами вязкости и инерции отдельных частиц в движущемся гидро- или газодинамическом потоке.

Под выше применяемым термине пламя понимают пространственную область, заполненную газообразными веществами, в которой реализуются все диффузионные процессы подготовки горючей смеси и непосредственное горение. В строении пламени в ламинарном режиме выделяют условные зоны, которые отображают физические и химические процессы (рис. 2.1).

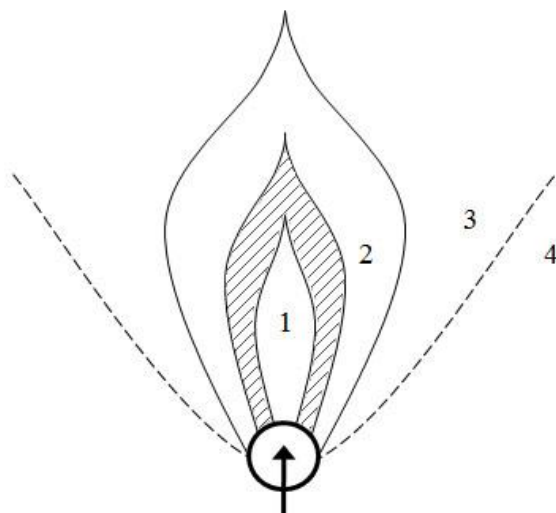


Рис. 2.1. Зональная схема структуры ламинарного пламени: 1 – подготовительная зона; 2 – зона горения; 3 – зона смешения продуктов сгорания и воздуха; 4 – зона холодного воздуха.

В подготовительной зоне доминируют физические процессы нагрева и диффузии. Нагрев осуществляется путем теплопередачи от горячих продуктов сгорания (зона 2, рис. 2.1). Диффузия реагентов горючей смеси из подготовительной зоны осуществляется в зону горения через прослойку (штриховка на рис. 2.1) продуктов реакционного взаимодействия, температура по мере приближения к зоне горения постепенно возрастает. Возрастает вероятность термического воспламенения из – за интенсификации деструкционных процессов в горючем компоненте, появления активных центров, начала окислительных процессов (скорость взаимодействия еще не достаточна для соответствия понятию горения). В зоне горения доминирует быстро протекающий химический процесс, при котором активно выделяется тепловая энергия окислительно – восстановительной реакции, образуются и интенсивно диффундируют продукты взаимодействия (как в подготовительную, так и в зону смешения, соответственно, 1 и 3 зоны на рис. 2.1). Концентрация окислителя (для горения на воздухе – кислорода) в зоне горения интенсивно уменьшается по мере приближения к зоне 1, его поступление может быть односторонним (из зоны 4 рис. 2.1). Вместе с тем, резко уменьшается в зоне горения и количество горючего компонента (из – за расходования в химической реакции), поступление которого в зону горения имеет встречную направленность (из зоны 1 рис. 2.1). В зоне смешения продуктов горения с воздухом доминируют физические процессы встречной диффузии продуктов горения в окружающую среду, а кислорода и азота воздуха – из окружающей среды. При этом продукты неполного окисления имеют возможность доокислиться (догореть), а компоненты воздуха – предварительно подогрываются в этой зоне.

Температура в разных зонах пламени не одинакова. Возле поверхности горючей жидкости температура пламени близка температуре кипения этой жидкости, а по мере приближения к зоне горения увеличивается за счет излучения и теплопроводности от горячих продуктов реакционного взаимодействия. В зоне горения температура достигает максимальных

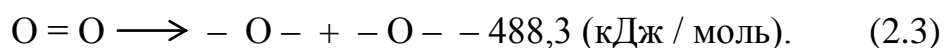
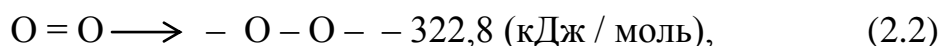
значений, но внутри этой зоны распределение температур также различается из-за изменений состава горючей смеси и неравномерных энергозатрат на нагрев компонентов, поступающих в реакционную зону. Как правило, в нижней части зоны горения отмечаются минимальные температуры из-за значительных теплотрат на нагрев компонентов горючей смеси, поступающих в эту зону. В средней части зоны горения тепловой эффект химической реакции по сравнению с нижней частью проявляется в меньшей степени из-за разбавления реагентов продуктами горения из нижней зоны. Однако, компоненты воздуха поступают в эту часть зоны горения предварительно нагретые, проходя более длинный путь сквозь горячие продукты реакции. За счет этого компенсационного механизма температура в средней части зоны горения является максимальной. В верхней части зоны горения проявляется дефицит окислителя из-за увеличения толщины слоя продуктов реакционного взаимодействия и полностью компенсировать все тепловые затраты становится невозможным. Соответственно, в этой части зоны горения температура несколько ниже, чем в середине зоны, а вероятность образования продуктов неполного окисления (сажи) возрастает.

Сравнение температур пламени при диффузионном и кинетическом лимитировании процесса горения показывает, что температура диффузионного пламени обычно ниже, чем кинетического пламени. Причина этого в том, что температура из зоны горения за счет излучения у кинетического пламени меньше из-за наличия в диффузионном пламени большего количества сажистых частиц, которые интенсивно светятся. В кинетическом пламени компоненты горючей смеси равномерно распределены в необходимом соотношении, горение отличается полнотой протекания процесса до образования конечных продуктов реакции, которые практически не излучают.

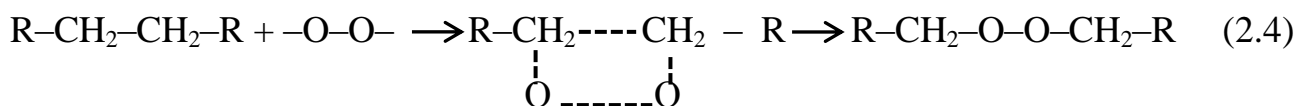
Цвет свечения диффузионного пламени существенно зависит от соотношения окислителя и горючего в смеси. При достаточном количестве окислителя (кислорода) в первичных процессах термодеструкции горючего образуется CO (угарный газ), который взаимодействует с O₂ до образования

CO₂ – углекислый газ, в котором углерод находится в высшей степени своего окисления. Такое горение характеризуется голубоватым цветом или фактически бесцветным пламенем. Недостаток окислителя обуславливает неполное сгорание углеродсодержащих горючих веществ, при котором образуются сажистые частицы в продуктах сгорания, отмечается существенное содержание СО. В зависимости от цвета пламени при сжигании древесины, угля и нефтепродуктов может ориентировочно определяться температура пламени (°С): бордовый и темно-красный цвет – 560 – 650; темно-вишневый и светло-вишневый – 650 – 750; ярко-красный ~ 850; розовато-красный ~ 900; лимонно-желтый ~ 1000; светлый оранжево – желтый ~ 1200; желтовато – белый ~ 1250; ярко-белый ~ 1400.

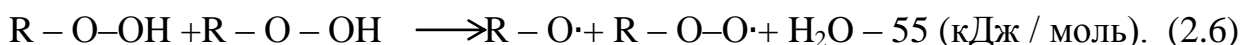
Исторически первым были попытки выяснить механизм горения веществ с применением кислородсодержащих окислителей. В 1897 г. устоявшейся теорией стала перекисная теория, заложенная исследованиями А.Н. Баха и К. Энглера. Теория базировалась на том, что реагенты переходят в продукты горения через образование промежуточных продуктов взаимодействия в форме перекисей исходных соединений. Суть теории заключается в том, что кислород в обычных условиях в составе воздуха малоактивен и для вступления в реакцию окислительно – восстановительного типа должен иметь определенную энергию. Эта энергия может быть получена при разрыве одной или двух ковалентных связей, объединяющих атомы кислорода в молекуле:



Однако, в подготовительной зоне (рис. 2.1) недостаточная температура для преодоления энергетики реакции (2.3) и возможна лишь реакция (2.2) с разрывом одной ковалентной связи и образованием перекисной группы. Мостиковый кислород такой группы очень активен и вступает во взаимодействие с молекулой горючего вещества, образуя в первую очередь промежуточный активный комплекс и затем перекисное соединение, например:



Перекисные соединения являются неустойчивыми соединениями из-за непрочной связи -O-O- (энергия разрыва может быть оценена по разнице тепловых эффектов реакций (2.2) и (2.3)). Даже сравнительно низкие температуры способны инициировать разложение перекисных соединений. Современные теории радикальных и цепных реакций не отвергают полностью перекисной теории, а лишь дополняют ее в части того, что результат разложения пероксидов – это образование активных комплексов и радикалов, ответственных за развитие окислительно – восстановительных реакций по цепному механизму. Среднюю энергию реакций распада пероксидов на гидроксидные, оксидные и углеводородные радикалы можно оценить на примере реакций (2.5), (2.6):



2.2. Кинетические закономерности взрывных превращений

Наиболее общая трактовка понятия «взрыв» исходит из его определения: быстропротекающее превращение в составе и структуре сложной системы при достижении параметрами состояния критических значений. Поэтому взрывные превращения могут отмечаться не только в процессах горения, но и в различных других процессах при резком, скачкообразном изменении скорости их протекания, как правило, под влиянием инициирующих факторов или воздействий. В повседневной жизни человек встречается с большим количеством подобных примеров: лопание воздушного шарика, внезапное нарушение целостности оконного стекла при попадании в него футбольного мяча, растрескивание полимерной подошвы обуви в морозную погоду и т.д. Из разнообразных типов взрывных превращений основное внимание сосредоточим на взрывном горении и лишь кратко охарактеризует взрывы при потере

механической прочности сосудов из – за локальных перегревов, ударов или превышения рабочего давления.

При физическом инициировании взрывных превращений потенциальная энергия сжатой среды (газов) быстро переходит в кинетическую энергию движущихся осколков разрушенного сосуда. Механическая работа (А) истечения газа из закрытого объема при пренебрежении изменениями температуры из - за скорости процесса (адиабатный режим) может быть определена по формуле:

$$A = K \cdot P_1 \cdot V [1 - (P_2 / P_1)^{\frac{K-1}{K}}] / (K - 1), \quad (2.7)$$

где P_1, P_2 – давление газов в сосуде и окружающей среде, соответственно; V – начальный объем газа (сосуда); K – показатель адиабаты, определяемый отношением истинного значения теплоемкости газа при постоянном давлении к его среднему значению (для воздуха $K = 1,41$).

Соответствующая мощность взрыва сосуда под давлением (N) может рассчитываться делением значения А на время расширения (взрыва) газа.

Предельно допустимые значения давления [Р] для сосудов рассчитываются с учетом конструктивной прочности не только самого материала, но и сварных швов:

$$[P] = 2 \cdot (S - C) \cdot \sigma \cdot \varphi / (D + S - C), \quad (2.8)$$

где S – толщина стенки сосуда, C – допуск на истончение за счет коррозии, σ – предел прочности материала сосуда на разрыв, φ – коэффициент учета прочности сварного шва, D – внутренний диаметр сосуда.

Давление газов в сосудах существенно зависит от температуры окружающей среды. Особенно значительные изменения давления с ростом температуры характерны для сжиженных газов, находящихся в герметических сосудах. При этом основной риск взрыва сосуда обусловлен большим различием в коэффициентах теплового объемного расширения (α) и сжатия (β) сжиженных газов. Дополнительный вклад давления ($P_{доп}$) может быть оценен из

его прямопропорциональной зависимости от соотношения этих коэффициентов и градиента температуры сосуда: (ΔT):

$$P_{\text{доп}} = (\alpha / \beta) \cdot \Delta T. \quad (2.9)$$

Учитывая более хорошую сжимаемость газов, в отличие от жидкостей, для сосудов со сжиженными газами снижают риск взрыва с помощью их неполного заполнения – около 10% объема сосуда оставляют свободным. Более точно необходимый в сосуде свободный объем (V_c) определяют по формуле:

$$V_c = \alpha \cdot V \cdot \Delta T. \quad (2.10)$$

Воспламенение при химическом взаимодействии также рассматривается как переход от нормального к взрывному превращению в условиях достижения параметрами состояния критических значений. Взрывное воспламенение может иметь цепную или тепловую природу. В случае цепного взрывного воспламенения самоускорение вызвано прогрессирующим накоплением активных промежуточных частиц, а при тепловом – прогрессивным накоплением тепловой энергии с соответствующим разогревом смеси.

Инициировать взрывное превращение – значит создать условия для перехода реакции от нормальной скорости взаимодействия к существенно более высокой. В качестве инициаторов наиболее часто применяют нагрев, удар, трение, световое облучение и другие.

Тепловой взрыв или самовоспламенение – явление воспламенения горючей смеси при таком режиме нагрева, когда тепловая энергия подводится столь медленно, что весь объем реакционной системы прогревается одинаково, равномерно и воспламенение начинается в центральной части.

Зажигание, в отличие от самовоспламенения, представляет такой режим воспламенения, когда тепловая энергия подводится к реакционной системе быстрее, внешние слои горючей смеси нагреваются сильнее и воспламенение начинается с поверхности.

При адиабатическом взрыве теплоотвод из реакционной системы чрезвычайно мал и фактически вся выделяющаяся в реакции тепловая энергия

расходуется на разогрев горючей смеси. Соотношение между скоростями выделения тепла в реакции и теплоотвода определяется критерием Франк – Каменецкого(σ). По сути этот критерий характеризует отношение времени тепловой релаксации к времени протекания реакции:

$$\Delta = (q \cdot E \cdot r^2 \cdot A \cdot e^{-E/RT}) / (\lambda \cdot R \cdot T_0^2), \quad (2.11)$$

где q – тепловой эффект реакции в единице объема, T_0 – исходная температура реакционной смеси, r –радиус реакционного сосуда, λ – коэффициент теплопроводности.

В случае $\sigma \ll 1$ теплоотвод перекрывает тепловыделение от реакции и воспламенения не происходит, а если $\sigma \gg 1$, то реакционная система не успевает прогреться и может реализоваться только зажигание. Существует некоторое критическое значение $\sigma_{кр}$, разделяющее режимы воспламенения в зависимости от того, где оно начинается –в центральной части реакционного объема или на поверхности:

$\sigma \ll \sigma_{кр}$ – реакция протекает в изотермическом режиме;

$\sigma < \sigma_{кр}$ –реакция идет с разогревом, но без взрывного превращения;

$\sigma \sim \sigma_{кр}$ – реакция происходит с самовоспламенением;

$\sigma > \sigma_{кр}$ - переходной режим протекания реакции от теплового взрыва к зажиганию;

$\sigma \gg \sigma_{кр}$ - режим протекания реакции в форме зажигания.

Соотношение между внешним и внутренним теплоотводом можно характеризовать критерием Био (Bi):

$$Bi = \alpha \cdot r / \lambda. \quad (2.12)$$

При значении критерия $Bi \ll 1$ температура во всем реакционном объеме примерно одинакова и процесс реакционного взаимодействия лимитирует внешняя теплоотдача в окружающую среду. Если $Bi \gg 1$, то тепловая энергия с поверхностных слоев интенсивно рассеивается и в реакционном объеме возникает градиент температуры.

Скорость распространения температурного профиля зависит от коэффициента диффузии (D) вещества, его теплоемкости (C_p) коэффициента теплопроводности (λ). Эти характеристики учитывает критерий Льюиса (L):

$$L = C_p \cdot D / \lambda. \quad (2.13)$$

Обычное значение L для газов близко единице, для жидкостей – существенно меньше единицы. Чувствительность скорости реакции к изменениям температуры характеризуют параметром β :

$$\beta = R \cdot T_0 / E. \quad (2.14)$$

Соотношение масштабов времени адиабатической и изотермической реакции может характеризовать (наряду с β) способность системы к самоускоренному тепловыделению и определяется параметром j :

$$j = C_p \cdot R \cdot T_0^2 / (q \cdot E). \quad (2.15)$$

Значения параметров β и j , которые характерны для теплового взрыва, обычно значительно меньше единицы ($\beta \ll 1$ и $j \ll 1$).

В элементарной теории теплового взрыва Н.Н. Семенов исходил из предположений об одинаковой температуре реакционной смеси во всех точках объема и о наличии единственного источника теплоты – химической реакции. При таких начальных ограничениях процесс теплового взрыва описывается уравнением:

$$C_p \cdot dT / dt = q \cdot A \cdot \exp(-E/RT) - \alpha \cdot S \cdot (T - T_0) / V. \quad (2.16)$$

Началу теплового взрыва отвечает состояние реакционной системы в момент достижения критической температуры $T_{кр}$, при которой становятся равными не только скорости тепловыделения и теплоотвода в окружающую среду, но и их производные по температуре. Необходимое изменение температуры от T_0 до $T_{кр}$ зависит от самого значения T_0 и характеризует предвзрывной разогрев ($\Delta T_{кр}$):

$$\Delta T_{кр} = R \cdot T_0^2 / E. \quad (2.17)$$

Критическое условие воспламенения достигается при:

$$q \cdot V \cdot A \cdot e^{-E/RT} \cdot e \cdot E / \alpha \cdot S \cdot R \cdot T_{кр}^2 = 1. \quad (2.18)$$

Для адиабатического воспламенения важное значение имеет теплоемкость горючей смеси и период его индукции определяется по уравнению ($t_{ад}$):

$$t_{ад} = c_p \cdot R \cdot T_{кр}^2 \cdot e^{-E/RT} / q \cdot E \cdot A. \quad (2.19)$$

В связи с расходом вещества в ходе протекания реакции как до предвзрывного, так и при взрывном превращении, - требуется дополнять (2.16) уравнением кинетики химического взаимодействия, а затем решать систему этих уравнений. В общем виде кинетика химического взаимодействия при таком подходе принимается:

$$d\eta / dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot \varphi(\eta), \quad (2.20)$$

где $\eta = (c_0 - c) / c_0$ - глубина превращения вещества с начальной концентрацией c_0 ; $\varphi(\eta)$ - зависимость скорости химической реакции от глубины превращения вещества.

Функциональная зависимость $\varphi(\eta)$ для многих простых реакций порядка n имеет вид:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n. \quad (2.21)$$

Соответственно, значение $T_{кр}$ находят из уравнения:

$$q \cdot V \cdot E \cdot e^{-E/RT} / (\alpha \cdot S \cdot R \cdot T_{кр}^2) = [1 + 2,4(n \cdot c \cdot \rho \cdot q^{-1} \cdot \frac{RT_{кр}^2}{R})^{2/3}] / e. \quad (2.22)$$

Предвзрывное разложение вещества $\eta_{взр}$ характеризуется значением много меньшим единицы, что вполне очевидно: если вещество значительно разложится до момента наступления взрыва, то скорость реакции уменьшится настолько, что тепловыделения будет недостаточно для такого взрывного превращения.

Для сложных реакций автокаталитического или самоорганизующегося типа глубина превращения вещества изменяется в ходе протекания

взаимодействия от начального значения η_0 до текущего значения η , что обуславливает иную функциональную зависимость $\varphi(\eta)$:

$$\varphi(\eta) = (\eta + \eta_0) \cdot (1 - \eta). \quad (2.23)$$

Критическая температура находится из уравнения:

$$q \cdot E \cdot v_{\max} / (\alpha \cdot S \cdot V \cdot R \cdot T_{\text{кр}}^2) = 1/e, \quad (2.24)$$

где v_{\max} - максимальная скорость автокатализа, вычисляемая по формуле:

$$v_{\max} = 0,25 \cdot (1 + \eta_0)^2 \cdot A \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}}. \quad (2.25)$$

Период индукции для подобных критических условий ($t_{\text{кр}}$) определяется:

$$t_{\text{кр}} = A^{-1} \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} \cdot \{ \ln [(1 + \eta_0) / 2 \cdot \eta_0] - (1 - \eta_0) / [2(1 + \eta_0)] \}. \quad (2.26)$$

Во время протекания реакции в предвзрывном режиме $\eta_0 \ll 1$ и соответствующий период индукции:

$$t_{\text{кр}} = A^{-1} \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} [-\ln(2\eta_0) - 0,5]. \quad (2.27)$$

При взрывных превращениях на кинетику химической реакции накладывается не только кинетика диффузионного переноса вещества, но и кинетика процесса переноса теплоты. Поэтому характер теплового взрыва во многом зависит от процесса передачи теплоты внутри горючей смеси и условий теплообмена на ее поверхности. Соответственно, уравнение теплового баланса элементарной теории горения не будет отражать адекватно ситуацию, его следует заменить уравнением теплопроводности с распределением температур в пространстве объема реакционной смеси. Вывод аналитических зависимостей температуры реагирующего вещества от условий теплопередачи и расходования вещества в ходе реакции в общем виде вряд ли возможен. Однако, для простых типов химических реакций и при учете одного направления теплопередачи вдоль координатной оси x можно получить сравнительно простые уравнения вида:

$$c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot A \cdot e^{-E/RT} + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{m}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (2.28)$$

где $m = 0$ для случая плоскопараллельного варианта теплопередачи, $m = 1$ для цилиндра, $m = 2$ для сферы.

Для решения (2.28) задают начальные и граничные условия. Чаще всего начальные условия выбирают: $t = 0$, $T = T_n$, а граничные условия: $x = 0$, $\partial T / \partial x = 0$, $x = r$, $-\lambda \cdot \partial T / \partial x = \alpha (T - T_0)$.

Критерий δ в теории Д.А. Франк – Каменецкого (2.11) получен при рассмотрении теплоразогрева с учетом предположений: поверхность реакционной смеси характеризуется интенсивным теплоотводом ($Bi \rightarrow \infty$), за счет чего температура на поверхности имеет постоянное значение; скорость реакции не зависит от глубины превращения; достижение критического состояния реакционной смеси соответствует условию исчезновения стационарных решений кинетических уравнений процесса. Для плоскопараллельной области условию теплового взрыва будет отвечать значению $\sigma = 0,88$; для цилиндра $\sigma = 2$, для сферы $\sigma = 3,32$.

Фактически, элементарная теория теплового взрыва Н.Н. Семенова и теория Франк – Каменецкого используют разные исходные упрощения о процессе теплопередачи, соответственно: $Bi \ll 1$ и $Bi \gg 1$. Современная или, так называемая, стационарная теория теплового взрыва учитывают более общую ситуацию, когда закономерности теплопередачи определены законом Ньютона и критерий Bi изменяет свое значение в зависимости от α , или λ по уравнению (2.12). Вместе с тем, основные положения теорий Н.Н. Семенова и Д.А. Франк – Каменецкого учитываются и в стационарной теории, в частности, критические условия теплового взрыва определяют через критерий σ_m :

$$\sigma_{кр} = \sigma_m \cdot f(Bi), \quad (2.29)$$

$$\text{где } f(Bi) = 0,5 \cdot Bi \left[(Bi^2 - 4)^{0,5} - Bi \right] \cdot \exp \left\{ \left[(Bi^2 + 4)^{0,5} - Bi - 2 \right] / Bi \right\}.$$

Соответствующий период индукции (t_{Bi}):

$$t_{Bi} = t_{Bi} \rightarrow 0 \cdot (1 - K), \quad (2.30)$$

$$\text{где } K = [1 + 1,5 (1 - 0,1 \cdot \Delta) m] \cdot Bi / 16 \cdot (1 + Bi), \quad (2.31)$$

где $\Delta = \sigma / \sigma_{кр}$ – относительная удаленность от предела теплового взрыва и (2.30) полагают справедливой для значений Δ в пределах от 1,1 до 10.

Я.Б. Зельдович дополнил теорию Д.А. Франк – Каменецкого учетом в уравнении теплопроводности скорости распространения фронта пламени в направлении, перпендикулярном к фронту пламени (U_0). В случае тепловой природы пламени значение U_0 зависит от кинетики реакции и теплопроводности горючей смеси, а в случае холодного пламени – от диффузии активных центров. В предположении отсутствия передачи теплоты стенкам реакционного сосуда и отсутствия передачи теплоты излучением, уравнение теплопроводности для распространения фронта пламени вдоль оси x имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + c_p \cdot \rho_0 \cdot U_0 \cdot \frac{dT}{dx} + q \cdot v = 0, \quad (2.32)$$

где ρ_0 – начальная плотность горючей смеси в зоне горения, v и q – скорость и теплота химической реакции в зоне горения.

Уточненная теория Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк – Каменецкого полагает, что процесс горения реализуется при температуре, мало отличающейся от температуры горючей смеси T_r , т.е.:

$$RT_r^2 / E \ll (T_r - T_0). \quad (2.33)$$

Соответствующее значение U_0 зависит от исходной концентрации горючего вещества c_0 :

$$U_0 = [2\lambda \cdot R \cdot T^2 \cdot A \cdot e^{-E/R \cdot T_r} / (q \cdot c_0 \cdot E)]^{0,5}. \quad (2.34)$$

В случае детонации значение U_0 превышает скорость звука, а переход к быстрому реакционному взаимодействию возбуждается не вследствие передачи тепла от прореагировавшего слоя вещества к непрореагировавшему, а энергией ударного сжатия детонационной волной и соответствующего нагрева исходного вещества, вызванного давлением продуктов взаимодействия. Соответственно, детонация может возникать лишь при условии превышения объема продуктов реакции объема исходных реагентов реакционной смеси. Строгая форма этого

условия – положительный знак изобарно – изохорического теплового эффекта химической реакции (Q_{pv}), т.е. теплом от реакции, протекающей при постоянном давлении и удельном объеме. Наиболее характерна на практике детонация в результате разложения взрывчатых веществ (ВВ). Газообразные ВВ не отделяют от понятия горючих смесей и для них наиболее важна такая характеристика, как детонационная адиабата – кривая в плоскости координат p – V , определяемая по зависимости:

$$E(p, V) - E_0 = 0,5 (p - p_0) (V_0 - V), \quad (2.35)$$

где величины с индексом ноль отвечают исходному ВВ, а без индекса – продуктам реакции; E – удельная внутренняя энергия, как функция от давления p и удельного объема V .

Детонационная волна перемещается относительно исходного ВВ со скоростью детонации U_d :

$$U_d = V_0 [(p - p_0) / (V_0 - V)]^{0,5} = V_0 \cdot (\operatorname{tg} \alpha)^{0,5}, \quad (2.36)$$

где α – угол наклона прямой Михельсона – прямой в плоскости координат p – V , проходящей через точки, отображающие начальные и конечные значения соответствующих термодинамических параметров.

Минимально возможная скорость, при которой реализуется детонация, отвечает касанию прямой Михельсона с детонационной адиабатой в точке, называемой точкой Жуге (рис. 2.2).

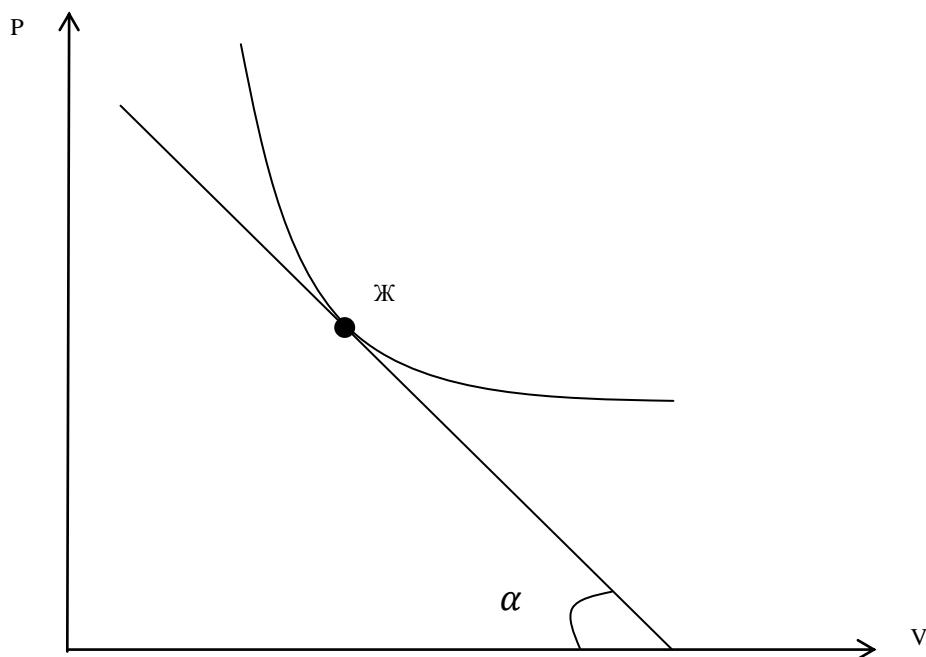


Рис. 2.2. Детонационная адиабата:

Ж – точка Жуге, α - угол наклона прямой Михельсона

В условиях, отвечающих точке Жуге, термодинамическое состояние ВВ такое, что детонационная волна движется с локальной скоростью звука. Такая волна детонации называется нормальной и она может распространяться в ВВ самостоятельно, без дополнительной подпитки энергией извне. Более высоко расположенные точки на адиабате отвечают скоростям U_0 дозвукового уровня значений, такая детонация называется пересжатой, т.к. может распространяться только под действием внешней энергетической подпитки, например, от механического сжатия поршнем продуктов реакции. Роль поршня могут выполнять продукты нормальной детонации другого, более мощного ВВ. Ниже точки Жуге на адиабате (рис. 2.2) расположены точки, отвечающие состоянию ВВ, когда возможен сверхзвуковой характер движения детонационной волны относительно продуктов реакции. В этом случае детонацию полагают недосжатой, она распространяется самостоятельно, но ее реализуемость ограничена только случаем, когда в процессе реакции меняется знак изобарно – изохорического эффекта Q_{pv} с положительного на отрицательный. Изменение характера кривизны адиабаты может быть обусловлено сопряжением процессов

протекания экзотермической и эндотермической стадий реакции, эффектом автокатализа – автоингибирования.

Скорость нормальной детонации (U_H) определяется термодинамическими свойствами исходного ВВ и продуктов реакции, фактически не зависит от характера кинетики разложения ВВ в детонационной волне:

$$U_H^2 = V_0 \cdot (n + 1) \cdot (p_{ж} - p_0), \quad (2.37)$$

где $p_{ж}$ – давление в точке Жуге, n – показатель политропы (V / P), который для плотных продуктов детонации конденсированных ВВ близок к значению $n \approx 3$. Для идеальных газов показатель n равен показателю Пуассона $j = c_p / c_v$.

С учетом показателя Пуассона для газовых смесей скорость нормальной детонации может определяться по выражению:

$$U_H^2 = 2 (j^2 - 1) \cdot Q, \quad (2.38)$$

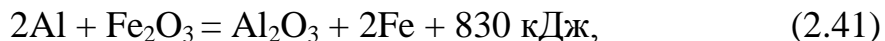
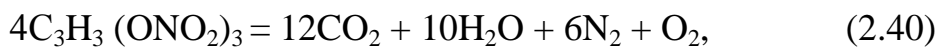
где Q – тепловой эффект реакции.

При детонации исходные реагенты и продукты реакции приобретают импульс в направлении распространения детонационной волны. Поэтому самоподдерживающийся режим детонации возможен только при достаточно больших диаметрах ВВ (зарядов). Скорость детонации уменьшается с уменьшением диаметра заряда и становится невозможной при его некотором критическом размере. Наличие критического диаметра заряда связана с энергетическими потерями. Для детонации газов в жестких цилиндрических гильзах основные потери обусловлены потоком тепла из детонационной волны через стенки и снижением скорости за счет трения о стенки. Для детонации конденсированных ВВ более характерны энергетические потери из – за разброса реагирующего вещества из реакционного объема.

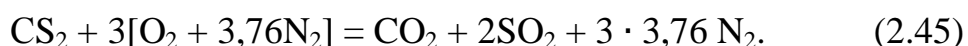
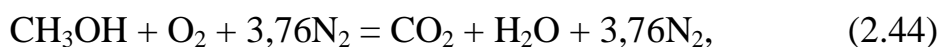
2.3. Горение веществ в воздушной среде

Большинство техногенных и природных процессов, основу которых представляет горение, происходит в среде обычного атмосферного воздуха.

Гораздо реже представлено горение за счет разложения или взаимодействия веществ между собой и без участия кислорода воздуха:

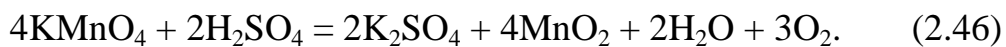


Для оценочных расчетов горения часто прибегают к упрощению, полагая состав воздуха на 21 (об. %) из кислорода и 79 (об. %) азота. В массовых процентах это соотношение: 23 и 77. Таким образом, на один объем кислорода приходится: $79/21 = 3,76$ объемов азота или на один моль кислорода 3,76 моля азота. Молекулярный азот считают инертным в химическом взаимодействии, но он участвует в процессах теплопередачи и балансовые реакции составляют аналогично реакциям горения в кислороде, однако, добавляя на каждый моль кислорода по 3,76 моля азота:



В зависимости от способности к горению в воздушной среде (по горючести) вещества классифицируют на негорючие (несгораемые), трудногорючие (трудносгораемые) и горючие. Негорючие вещества не способны к воспламенению и горению на воздухе. Среди таких веществ могут быть газообразные (сернистый и углекислый газ, азот и хлор, хлористый водород), жидкие (вода, соляная кислота, перекись водорода) и твердые (оксиды, марганцевокислый калий, фосфаты, бораты, хлориды). Вместе с тем, нагрев негорючих веществ может привести к их термическому разложению с образованием в продуктах соединений, поддерживающих горение (кислород, закись и окись азота и др.). Кроме того. Некоторые негорючие вещества способны взаимодействовать между собой со значительным разогревом реакционной смеси вплоть до взрыва. Наиболее типичные примеры такого рода взаимодействий – гашение извести (CaO) водой, разведение водой

концентрированной серной кислоты, взрыв при взаимодействии перхлорсульфоновой кислоты с водой. Негорючие окислители могут взаимодействовать с кислотами, образуя поддерживающий горение кислород:



Взаимодействие негорючих окислителей с горючими веществами приводит к горению. В частности, многоатомные спирты горят при взаимодействии с марганцевокислым калием, кетоны горят при взаимодействии с хромовым ангидридом, щелочные и щелочно – земельные металлы горят при взаимодействии с водой.

Трудногорючие вещества способны гореть только в присутствии источника воспламенения и, при его отводе из реакционной зоны, - прекращают гореть (трихлорэтилен, аммиачная вода, слабые растворы спиртов и др.). В отличие от трудногорючих, горючие вещества способны продолжить горение даже после отвода из зоны реакции источника воспламенения. Горючие вещества также могут быть в различном агрегатном состоянии: газы (метан, водород, оксид углерода, ацетилен и др.), жидкие (мазут, бензин, спирты, эфиры, толуол и др.) и твердые (уголь, торф, целлюлоза, натрий, барий и др.).

Оценка температуры, которая обеспечивается энтальпийным эффектом химической реакции и приводит к горению веществ, вступающих во взаимодействие, может быть выполнена по термодинамическим данным.

Такая критическая температура (T_k) может быть найдена путем приравнивания Q и ΔH_{T_k} :

$$\Delta H_{T_k} = \Delta H_{298,15\text{ K}}^0 + \int_{T_0}^{T_k} c_p / T \, dT, \quad (2.47)$$

$$Q = T_k \cdot \sum_{i=1}^n c_p (\text{продуктов}). \quad (2.48)$$

где Q –тепловой эффект, полученный продуктами взаимодействия.

В некоторых случаях баланс этих уравнений используют для определения степени горючести веществ. Для этого T_k принимают равной 1373 К и по отклонению значения T_x в положительную или отрицательную сторону классифицируют вещество:

$$T_x = [1373 \cdot \sum C_p(\text{продуктов}) + T_0 \cdot \Delta C_p - \Delta H_{298,15}^0] / \Delta C_p \quad (2.49)$$

Вещество относят к горючим, если $T_x < 0$; трудногорючие и горючие вещества характеризуются значениями $T_k > 0$. Трудногорючие вещества при нагреве на воздухе до 1373К становятся, по сути, горючими.

Важно отметить, что при расчетах объем газа часто приводят к нормальным условиям (273,15К и 101325 Па):

$$V_0 = V \cdot 273,15 \cdot P / 101325 \cdot T, \quad (2.50)$$

где V_0 —объем газа при нормальных условиях; P – барометрическое давление в условиях измерения объема газа V при температуре T .

Кроме того, часто в расчетах применяют относительную плотность газа к плотности воздуха (ρ_0):

$$\rho_0 = \rho / 1,293, \quad (2.51)$$

где ρ – плотность газа при нормальных условиях; 1,293 – плотность воздуха при нормальных условиях, кг / м³.

Жидкие горючие могут быть представлены индивидуальными химическими соединениями или смесями. Многокомпонентные горючие смеси принято выражать через массовые проценты химических элементов, входящих в их состав. Например, разные сорта нефти могут содержать (масс. %): 84 – 86 углерода; 12 – 14 водорода; 0,01 – 5 серы; остальное – вода и механические примеси.

Средняя молекулярная масса (M_{cp}) нефтепродуктов (бензин, керосин, дизельное топливо, минеральные масла, мазут и др.) можно оценочно рассчитать:

$$M_{cp} = 60 + 6,12 \cdot 10^{-2} \cdot T_{cp} + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot T_{cp}, \quad (2.52)$$

где T_{cp} – средняя температура кипения нефтепродукта.

Среднюю молекулярную массу насыщенных паров над поверхностью бензина можно оценить по формуле:

$$M_{cp} = 50 + 7,999 \cdot 10^4 / P, \quad (2.53)$$

где P – давление насыщенных паров бензина при 293К.

Наиболее сложное поведение при нагреве на воздухе характерно для твердых веществ. Состав продуктов разложения твердых горючих веществ зависит от индивидуальных особенностей и температуры термообработки. Важнейшей характеристикой является теплота сгорания вещества, которую определяют экспериментально, но существуют и эмпирические расчетные формулы. При этом разделяют высшую и низшую теплоты сгорания (Q_v и Q_n , соответственно). Высшая теплота сгорания определяется количеством тепла, выделяющемся при полном сгорании единицы массы вещества с образованием углекислого газа и жидкой воды, а низшая – с образованием углекислого газа и воды в газообразном состоянии. Существует взаимосвязь Q_v и Q_n :

$$Q_n = Q_v - 25,1 \cdot (9H + W), \quad (2.54)$$

где $25,1 \cdot (9H + W)$ – тепло, затрачиваемое на испарение воды (W), образующейся при сгорании водорода (H) горючего вещества.

Для приближенных расчетов применяют формулы Д. И. Менделеева:

$$Q_v = 339,4 \cdot C + 1257 \cdot H - 108,9 (O - S), \quad (2.55)$$

$$Q_n = 339,4 \cdot C + 1257 \cdot H - 108,9 (O - S) - 25,1 (9H - W), \quad (2.56)$$

где C, H, S, W – содержания углерода, водорода, серы и воды (масс. %);
 O – сумма кислорода и азота (масс. %).

При расчетах низшей теплоты сгорания 1 м³ сухих газов можно применять формулу:

$$Q_n = 126,5 \cdot CO + 107,7 \cdot H_2 + 358,2 \cdot CH_4 + 590,8 \cdot C_2H_4 + 636,9 \cdot C_2H_2 + \\ 913,4 \cdot C_3H_8 + 1185,8 \cdot C_4H_{10} + 1462,3 \cdot C_5H_{12} + 234,6 \cdot H_2S. \quad (2.57)$$

Если в газовых смесях содержится до 3% непредельных углеводородов, то теплота их сгорания близка теплоте сгорания этилена, а если более 3 %, то теплота сгорания может быть принята равной теплоте сгорания 50 % этилена и

50 % пропилена, т.е. 71230 кДж / м³ или 712,3 кДж на 1 % непредельных углеводородов в газе. В этом случае, в последней формуле (2.57) вместо слагаемого 590,8 C₂H₄ вводят слагаемое 712,3 C_nH_m (n,m – конкретные стехиометрические коэффициенты непредельных углеводородов).

При горении веществ в воздушной среде может наблюдаться, так называемые, механический и химический недожог, что ограничивает количество выделяемого тепла – сгорание неполное. В механическом недожоге часть горючего вещества не участвует в горении по каким – либо причинам, например, экранирование стеклофазой углеродсодержащих компонентов (ошлаковывание). В химическом недожоге основной причиной является недостаток окислителя, соответственно, горючее не может подвергнуться полному окислению. В этом случае в продуктах горения присутствуют окись углерода, водород, метан, сажистые вещества. К продуктам полного сгорания относят химические соединения в высшей степени окисления, соответственно, они не способны гореть и не поддерживают горение других веществ. К продуктам неполного сгорания относят промежуточные продукты термоокислительной деструкции сложных органических соединений, окись углерода, сажистые вещества и другие химические соединения, способные к дальнейшему окислению. В продуктах сгорания могут образовываться оксиды и соли, которые способны находиться в виде взвеси твердых частиц в газовой среде или расплавленном состоянии. Именно дисперсная система, состоящая из подобных твердых частиц во взвешенном состоянии и в газообразной среде из продуктов сгорания и воздуха, называется дымом. Скорость оседания твердых частиц (v_{oc}) может быть оценена по формуле:

$$v_{oc} = \frac{2g}{9 \cdot \eta} \cdot r^2 \cdot \rho, \quad (2.58)$$

где η – массовое содержание твердых частиц в единице объема дыма, r – радиус частиц, ρ – плотность частиц.

Однако, формула (2.58) очень приближенная, так как радиус частиц дымов очень мал, их формы далеки от сферической, частицы могут нести

электрический заряд, что стабилизирует взвешенное их состояние в форме аэрозоля. Присутствие твердых частиц в дыме обуславливает его непрозрачность, которая уменьшается с увеличением времени движения дыма из – за воздействия частиц между собой, их агрегации и роста скорости оседания. Непрозрачность или плотность дыма (D) может быть определена по отношению интенсивности света, прошедшего через слой дыма (J_n) к интенсивности падающего света (J_0):

$$D = J_n / J_0 = \exp(-K \cdot G \cdot l), \quad (2.59)$$

где K – коэффициент поглощения светового излучения, G – массовая концентрация твердых частиц в единице объема дыма, l – толщина слоя дыма.

Дымы с высокой плотностью, особенно, при значительном содержании в них продуктов термоокислительного разложения сложных органических соединений, способны гореть при условии притока к ним свежего воздуха и даже создавать взрывоопасную смесь. Углекислый газ (CO_2) является основной частью дыма и при концентрациях в воздухе до 1,5% не представляет вреда для человека, при концентрации до 5% - опасность возникает при вдыхании на протяжении 0,5 часа, а 8 – 10 % концентрация – вызывает быструю потерю сознания и смерть. Окись углерода (CO) называют угарным газом, так как он обладает значительным отравляющим действием – вдыхание дыма с 0,4 % концентрацией CO в течение всего 5 минут приводит к летальным последствиям. Этот фактор необходимо учитывать при неорганизованном горении (пожары), особенно, в закрытых помещениях, а при горении в технических устройствах – необходимо обеспечить максимально полное сгорание веществ, в т.ч. за счет превышения количества подаваемого окислителя над его теоретически необходимым количеством для полного сгорания (коэффициент избытка воздуха). Достаточность коэффициента избытка воздуха (α_v) может быть определена с помощью замера процентного содержания кислорода (без учета в парах воды) в продуктах сгорания (O_2):

$$\alpha_{\text{в}} = 21 / (21 - \text{O}_2). \quad (2.60)$$

Эта, так называемая, кислородная формула при наличии в продуктах сгорания CO , H_2 , CH_4 должна быть дополнена количеством кислорода для их дожигания (0,5 моля для CO ; 0,5 моля для H_2 и 2 моля для CH_4):

$$\alpha_{\text{в}} = 21 / [21 - (\text{O}_2 - 0,5\text{CO} - 0,5\text{H}_2 - 4\text{CH}_4)]. \quad (2.61)$$

При полном сгорании $\alpha_{\text{в}}$ может быть определен через количественное содержание азота и кислорода в сухих продуктах сгорания:

$$\alpha_{\text{в}} = \text{N}_2 / (\text{N}_2 - 3,76\text{O}_2). \quad (2.62)$$

При неполном сгорании, формула (2.62) в знаменателе должна быть дополнена количеством кислорода для дожигания соответствующих веществ, аналогично формуле (2.61).

В зоне горения тепло воспринимается продуктами сгорания и происходит их нагрев до высокой температуры. Температуру горения, реально устанавливающуюся в реакционной зоне, называют действительной. Различают также калориметрическую и теоретическую температуры горения. Калориметрическая температура определяется в приближении к нулю потерь тепла в окружающую среду, т.е. как температура, которую приобретают продукты полного сгорания в условиях расхода выделяющегося тепла только на нагрев продуктов. При этом полагают температуру воздуха и горючего вещества в начале процесса 273,15 К; количество воздуха равным теоретическому для полного сгорания; потерями тепла пренебрегают. Калориметрическая теплота сгорания зависит только от состава горючего вещества. Теоретическая температура отличается от калориметрической температуры горения тем, что для нее учитывается расход тепла на диссоциацию продуктов (H_2O , CO_2 , SO_2 и др.). Однако, диссоциация продуктов реализуется лишь при высоких температурах и до 1973 К значения калориметрической и теоретической температуры горения можно полагать равными.

2.4. Самовоспламенение и самовозгорание веществ

Некоторые из вопросов теории самовоспламенения затрагивались ранее, однако, отдельные термины и процессы не рассматривались детально. Сразу отметим, что все горючие вещества в воздушной среде способны и окисляются. Но, скорость этого процесса становится значимой лишь при определенной температуре. В определённый момент скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода в окружающую среду и начинается активный саморазогрев горючего вещества. Саморазогрев может завершиться горением, если достигается температура самовоспламенения, которая резко ускоряет экзотермические процессы в горючей смеси. Поэтому за температуру самовоспламенения принимают наименьшую температуру горючего вещества, при которой происходит скачкообразное увеличение скорости экзотермических реакций в составе вещества, приводящее к возникновению пламени и горению. Близкое к этому термину понятие температуры вспышки, но вспышка приводит лишь к сгоранию паров горючего вещества над его поверхностью и не обуславливает дальнейшего горения из – за отставания скорости процессов испарения и диффузионной доставки паров к пламени.

Температура самовоспламенения различных видов горючих веществ может существенно отличаться. Диапазон «обычных» температур 290 – 320 К (290 К – значение, близкое к средней температуре воздуха в помещениях; 320 К – значение, близкое к предельно высокой летней температуре) разделяет горючие вещества на способные к самовоспламенению (температура самовоспламенения ниже или принадлежит отмеченному диапазону) и на не способные к самостоятельному воспламенению, требующие нагрева извне источником тепла. Поэтому к веществам первой группы применяют термин самовозгорающиеся, а к веществам второй группы – самовоспламеняющиеся. Имеются вещества, которые очень легко самовозгораются при контакте с воздухом и условия их хранения предусматривают изоляцию (в герметических сосудах, под слоем воды, керосина и др.). Например, щелочные металлы (K, Na) хранят под слоем керосина из – за возможности активного взаимодействия не

только с кислородом воздуха, но и водой. Пероксид бензоила, напротив, хранят под слоем воды, так как в сухом виде он разлагается со взрывом при слабом иницирующем воздействии, например, трением.

Явление самовозгорания количественно анализируется с помощью составления теплового баланса между теплом, выделяющимся при окислении материала воздухом, и теплом, которое затрачивается на нагрев материала и которое теряется с отходящим воздухом, с испарением влаги, из – за теплопроводности и других причин.

При окислении единицы массы материала выделяется тепло (Q_B):

$$Q_B = Q_p \cdot j \cdot K \cdot c_K^v, \quad (2.63)$$

где Q_p – удельная теплота реакции окисления, j – объемный вес материала, K – константа скорости процесса сорбции, c_K – массовая концентрация кислорода в единице объема, v – порядок реакции по кислороду (при высоких температурах в диффузионном режиме $v = 1$).

Константа сорбции имеет условное постоянство, т.к. может изменяться со временем и отличаться по значению в различных зонах материала.

На нагревание единицы объема материала потери тепла (Q_H) можно выразить:

$$Q_H = j \cdot c \cdot \frac{dT}{d\tau}, \quad (2.64)$$

где c – теплоемкость материала, $\frac{dT}{d\tau}$ – скорость нагревания.

За счет конвективного теплоотвода потоком воздуха потери тепла (Q_K) материалом составляют:

$$Q_K = j_B \cdot c_B \cdot \omega_B \cdot \frac{dT}{dy}, \quad (2.65)$$

где j_B , c_B и ω_B – плотность, теплоемкость и скорость воздуха, $\frac{dT}{dy}$ – градиент температуры вдоль воздушного потока.

Теплопроводность может обеспечить потери тепла (Q_T):

$$Q_T = \nabla^2 \cdot \lambda \cdot T, \quad (2.66)$$

где λ – коэффициент теплопроводности материала, ∇^2 – оператор Лапласа:

$$\nabla^2 \cdot T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (2.67)$$

Потери тепла за счет теплоотдачи с поверхности материала в окружающую среду ($Q_{\text{п}}$):

$$Q_{\text{п}} = \alpha \cdot S \cdot (T - T_{\text{в}}), \quad (2.68)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, S – площадь поверхности теплоотдачи, T – температура материала, $T_{\text{в}}$ – температура воздушной среды.

Балансовое уравнение между $Q_{\text{в}}$ и суммой потери тепла: $Q_{\text{н}}$, $Q_{\text{к}}$, $Q_{\text{т}}$ и $Q_{\text{п}}$ можно записать:

$$Q_{\text{р}} \cdot j \cdot K \cdot c_{\text{к}}^{\text{в}} = j \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} + j_{\text{в}} c_{\text{в}} \cdot \omega_{\text{в}} \cdot \frac{dT}{dy} + \nabla^2 \cdot \lambda \cdot T + \alpha \cdot S \cdot (T - T_{\text{в}}) + \Phi, \quad (2.69)$$

где Φ – неучтенные теплотери.

Уравнение баланса (2.69) выражает мгновенные скорости выделения тепла и его распределения в материале. Аналитическое решение (2.69) невозможно, но все слагаемые могут быть вычислены через определение средних значений физических величин для рассматриваемого интервала времени.

Как следует из уравнения (2.69) значительное влияние на самовозгорание оказывает соотношение площади поверхности материала и его объема. Поэтому, изменяя линейные размеры (чаще высоту) объема материала, можно добиться такого соотношения S/V материала, при котором самовозгорание не происходит. Приток воздуха к материалу влияет на тепловыделение и на теплотери. При малых скоростях ($\omega_{\text{в}} \rightarrow 0$) приток воздуха обеспечивает диффузионное поступление кислорода в реакционную зону окисляющегося материала. С ростом скорости потока воздуха растет и концентрация кислорода в объеме материала возрастает (в пределе скорость выравнивается по длине всего потока и концентрация определяется содержанием кислорода в исходном воздушном потоке). Соответственно, достигается максимально высокая скорость окисления и тепловыделения, которое определяется еще и температурой – с определенной скорости теплоотвод может превысить вклад в

реакцию окисления. Поэтому при высоких скоростях потока воздуха может наблюдаться не самонагревание, а охлаждение окисляющегося материала. При достаточно высокой температуре самонагрева и малых скоростях потока воздуха существенную роль начинает выполнять неравномерность окисления и возникновение локальных очагов самовозгорания, которые развиваются в пространстве и способны к объединению. Максимальное окисление в таких случаях следует ожидать вблизи контакта материала с потоком воздуха, где выделение тепла будет максимальным. Период индукции (время самонагревания до момента самовозгорания) зависит от многих факторов – агрегатного состояния материала, соотношения S / V , пространственного расположения, скорости воздушного потока и др. Для твердых веществ период индукции может быть очень продолжителен, газы и жидкости, которые окисляются в газообразном состоянии, имеют существенно более короткий период индукции.

Для гомогенных систем, в которых окислитель и горючее вещество находится в газообразном состоянии, анализ процесса самовозгорания может быть проведен другим способом. Скорость химической реакции (ω_v) в зависимости от температуры и концентрации реагентов можно записать через закон Аррениуса:

$$\omega_v = [\Gamma] \cdot [O_r] \cdot k \cdot \exp(-E / RT), \quad (2.70)$$

где Γ , O_k – концентрации горючего и окислителя в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами в реакции, k – константа скорости реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Интенсивность тепловыделения ($q (+)$) от экзотермической реакции окисления в выделенном объеме вещества можно определить по уравнению:

$$q (+) = Q_H \cdot V \cdot \omega_v, \quad (2.71)$$

где Q_H – нижняя теплота сгорания вещества.

Пренебрегая конвективным и лучистым способами переноса тепла, можно рассматривать теплотери не зависящими от давления и связанные

лишь с теплопроводностью через ограничивающую вещество поверхность площадью S . В этом случае потери тепла за счет теплопроводности ($q(-)$) определяются по уравнению Ньютона:

$$q(-) = \alpha \cdot (T - T_0) \cdot S, \quad (2.72)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура на поверхности (стенки сосуда) вещества, T – температура газовой смеси.

Зависимость $q(-)$ от температуры T линейная при постоянном значении α и S . Изменения значения T_0 будут отображаться в графической форме серией наклонных параллельных кривых (рис. 2.3). Графическая зависимость $q(+)$ от температуры имеет существенную нелинейность, отображаемую S – образной кривой (рис. 2.3). Согласно тепловой теории, условие соприкосновения прямой $q(-)$ и кривой $q(+)$ отвечает равенству скоростей тепловыделения и теплопотерь, при котором обеспечивается минимальное давление и температура с возможным воспламенением газовой смеси. В точке соприкосновения (T_c) графических зависимостей $q(-)$ и $q(+)$ от температуры выполняются условия:

$$q(+)=q(-); \quad \frac{dq(+)}{dT} = \frac{dq(-)}{dT}; \quad \frac{d^2q(+)}{dT^2} > 0. \quad (2.73)$$

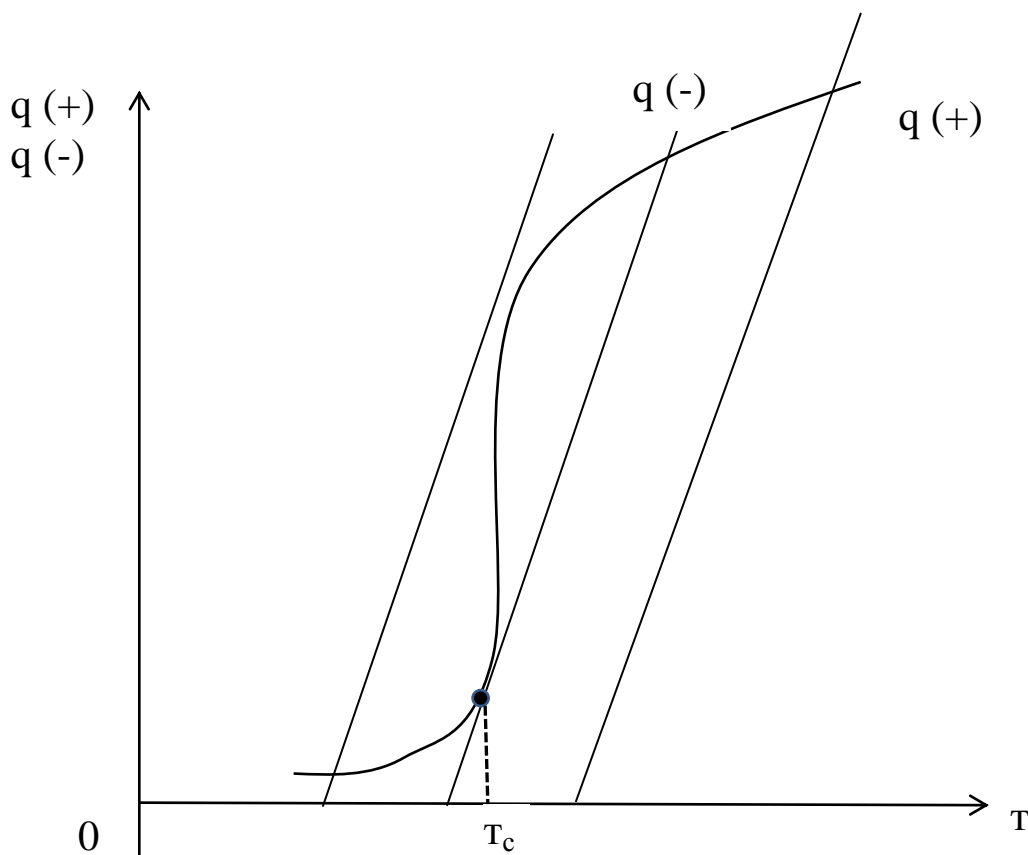


Рис. 2.3. Зависимости $q(-)$ и $q(+)$ от температуры

Подставив (2.70) – (2.72) в балансовое уравнение (2.73), получим:

$$Q_H \cdot V \cdot [Г] \cdot [O_K] \cdot k \cdot \exp(-E / RT) = \alpha \cdot S \cdot (T - T_0). \quad (2.74)$$

Достижение температуры самовоспламенения, определяемой по (2.74), еще не означает реализации горения, а только указывает на возможность из – за созданных условий к скачкообразному развитию процесса. На температуру самовоспламенения оказывают влияние разнообразные факторы, которые условно можно разделить на три группы и которые характеризуют: 1) вид горючего вещества; 2) состав горючей смеси; 3) начальные условия горючей смеси и параметры окружающей среды.

В первой группе факторов наиболее значимы теплотворная способность горючего Q_H (зависит от состава вещества); длина углеводородной цепи в горючем (зависит от пространственного строения, структуры вещества). С ростом энергии связи в молекулярном строении вещества реакции окисления менее вероятны, соответственно, тепловыделение имеет меньшую интенсивность самонагрева и равенство с интенсивностью теплоотвода будет достигаться при более высоких температурах, т.е. температура самовоспламенения растет. Наибольшая температура самовоспламенения характерна для ароматических углеводородов (бензол – 864 К, циклогексан – 543 К, гексан – 534 К). Вещества с ненасыщенными связями имеют меньшую энергию связи при одинаковом количестве атомов углерода, окисляются легче и температура самовоспламенения ниже, чем у углеводородов с такой же длиной углеводородной цепи. У изомеров с увеличением количества разветвлений углеводородной цепи температура самовоспламенения возрастает (н - бутан – 704 К, изобутан – 749 К). Первый член гомологических рядов обычно имеет наиболее высокую температуру самовоспламенения из – за наиболее прочных связей в углеводородной цепи. С ростом длины углеводородной цепи и молекулярной массы снижается энергия С – Н связи, меняется конфигурация строения молекулы и облегчается реакционное взаимодействие с окислителем, следовательно, снижается температура самовоспламенения. Увеличение длины цепи углеводородов более 9 – 10

атомов углерода уже слабо влияет на энергию связи и на T_c , соответственно. Однако, следует учитывать, что рост длины цепи увеличивает молекулярную массу, обуславливая повышение тепловыделения и возможность понижения температуры самовоспламенения.

В другой группе факторов следует выделить концентрации горючего и окислителя в смеси; присутствие инертных, негорючих газов; наличие катализаторов, ингибиторов взаимодействия. Максимальной скорости взаимодействия отвечает точная стехиометрия между окислителем и горючим, - соответствует минимуму температуры самовоспламенения. Концентрационные отклонения от стехиометрического соотношения ведут к росту T_c и при определенном минимуме концентрации окислителя самовоспламенение становится невозможным. Напротив, повышение концентрации окислителя выше определенного концентрационного предела может приводить даже к тепловому взрыву, в частности, сжиженный и находящийся при низкой температуре кислород взаимодействует с некоторыми горючими веществами при нормальной температуре окружающей среды с возникновением теплового взрыва. Разбавление горючей смеси инертными, негорючими компонентами снижают концентрацию реагентов, соответственно, скорость реакции и интенсивность тепловыделения. Кроме того, часть выделяющегося тепла затрачивается на нагрев этих компонентов, что ведет к росту периода индукции и температуры самовоспламенения. Введение катализаторов и ингибиторов в реакционное пространство оказывает соответствующее влияние. Так, для снижения детонационной способности некоторых топлив вводят ингибиторы разного типа.

К третьей группе факторов чаще всего относят давление, объем и диаметр сосуда с горючей смесью, площадью поверхности теплоотдачи, коэффициент теплоотдачи и начальную температуру смеси. Особенно сильное влияние на снижение температуры самовоспламенения оказывает увеличение объема реакционного сосуда в интервале от десятков миллилитров до 5 литров (T_c уменьшается на десятки градусов). Дальнейший рост объема оказывает

существенно меньшее влияние. Соотношение V / S иногда называют «характерным размером» ($V / S \sim d^3 / d^2 \sim d$). Уменьшение значения характерного размера ниже определенной величины может предотвратить самовозгорание. На этой основе изготавливают различные устройства, входящие в специальную группу – огнепрепятствующие. Чаще всего – это щели, сетки, кассеты, кольца «Рашига», пористые засыпки. Их действие основано на делении горючей смеси на части с малым объемом, что одновременно резко увеличивает поверхность теплоотдачи, что резко повышает температуру самовоспламенения и снижает возможность ее практического зажигания. Повышенная начальная температура горючей смеси увеличивает скорость реакции окисления, интенсивность тепловыделения и снижает возможный теплоотвод, - понижается T_c . Давление в системе не однозначно влияет на процесс, но в большинстве практически реализуемых ситуаций – снижает температуру самовоспламенения.

2.5. Особенности самовозгорания веществ различного агрегатного состояния и происхождения

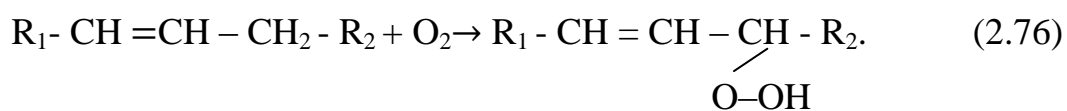
Условия самовозгорания для горючих веществ различных химических классов, происхождения и агрегатного состояния подчинены рассмотренным ранее закономерностям, но имеют и существенную специфику реализации. В практическом отношении наиболее важно отметить особенности самовозгорания масел и жиров, которые в зависимости от источника исходного сырья для их изготовления подразделяют на минеральные, растительные и животные.

Минеральные масла (машинное, соляровое, трансформаторное и др.) получают в основном при переработке нефтепродуктов и реже – из синтетического сырья, например, кремнийорганических веществ. Минеральные масла на основе нефтепродуктов представляют собой смесь углеводородов, в основном, предельного состава, которые имеют высокую температуру

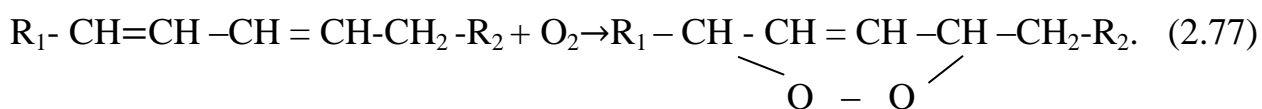
самовоспламенения и без участия катализаторов в обычных условиях их самовозгорание невозможно.

Растительные масла (подсолнечное, оливковое, соевое, хлопковое, льняное и др.) отличны по составу от минеральных и относятся к классу жиров. В значительной мере в их составе находятся смеси глицеридов высокомолекулярных жирных кислот: пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$, линолевой $C_{17}H_{37}COOH$, линоленовой $C_{17}H_{29}COOH$, олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ и др. Глицериды предельных кислот (пальмитиновой, стеариновой) в нормальных условиях являются твердообразными веществами и составляют основу животных жиров (бараньего, говяжьего). Глицериды непредельных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой) при нормальных условиях находятся в жидком состоянии и значительно представлены в составе растительных масел. Наличие двойных углеродных связей в строении ненасыщенных жирных кислот является одним из основных факторов их склонности к самовозгоранию.

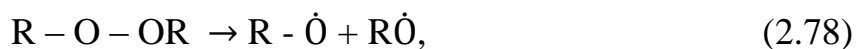
Механизм окисления масел и жиров рассматривался А.Н. Бахом в приложении к перекисной теории горения. Наиболее вероятным представлялась возможность присоединения кислорода к метильной группе, находящейся в α – положении к двойной связи, что приводит к синтезу гидропероксидов (гидроперекисей в устаревшей терминологии):



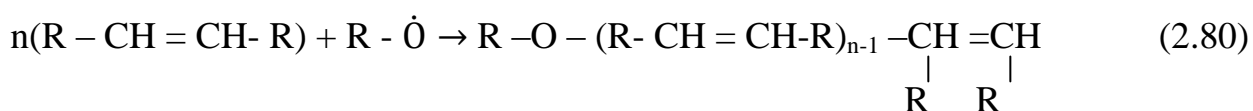
При наличии в молекуле кратных двойных связей есть возможно присоединения кислорода не только к метиловой группе, но и через разрыв двойной связи образовать пероксид:



Гидропероксиды и пероксиды в нормальных условиях являются неустойчивыми и легко распадаются на радикалы со свободной валентной связью на атоме кислорода:



Образовавшиеся по уравнениям (2.78), (2.79) радикалы участвуют в продолжении цепи. Следует учесть, что одновременно с окислением непредельных углеводородов осуществляется их полимеризация:



Реакция полимеризации глицеридов (2.80) протекает при нормальной температуре с выделением тепла, что дает вклад в общую экзотермичность процесса.

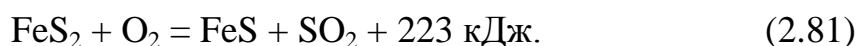
Условия реализации самовозгорания масел и жиров требуют обязательного наличия следующих факторов:

1. содержание глицеридов высокомолекулярных кислот выше определенного предела;
2. наличие значительной поверхности окисления и малой теплоотдачи;
3. проницаемость капиллярно – пористой подложки (ветошь, пропитанные ткани, волокна хлопка, промасленные опилки и т.п.) для доступа кислорода воздуха и определенное количество масел, жиров.

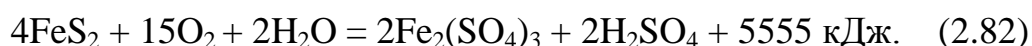
Наиболее вероятно самовозгорание масел и жиров с высоким содержанием кратных двойных связей в молекулах глицеридов высокомолекулярных кислот. В частности, льняное масло на ~ 45% состоит из глицерида линоленовой кислоты, молекула которой имеет три двойных связи в каждом кислотном радикале, -очень велика вероятность самовозгорания. Характеристикой склонности масел и жиров к окислению является йодное число – количество килограммов йода, способное присоединиться к 100 кг

масла или жира за счет насыщения двойных связей в соответствующих глицеридах. Повышение йодного числа свидетельствует о повышении вероятности самовозгорания. Льняное масло имеет одно из самых больших йодных чисел до 192, соевое – до 140, подсолнечное – до 136, касторовое – до 86. Жиры имеют меньшие значения йодного числа: тресковый – до 180, тюлений – до 162, говяжий и бараний – до 47, свиной – до 66. Техническая олеиновая кислота в зависимости от примесей имеет йодное число в диапазоне 80 - 115. На практике даже хлопковая вата, пропитанная льняным маслом, не самовозгорается при температуре воздуха ниже 283 – 288 К в самых разнообразных условиях экспериментов.

Другая группа веществ, склонная к самовозгоранию, представлена сульфидами. Наиболее важное прикладное значение имеют сульфиды железа FeS, FeS₂ и Fe₂S₃, которые являются солями сероводородной кислоты. Железный колчедан FeS₂ (или пирит) является природным минералом и составляет основу железной руды, но присутствует и в полиминеральных рудах, углях. Другие сульфиды железа (FeS и Fe₂S₃) являются продуктами окисления пирита или техногенными веществами, образующимися в технологической аппаратуре. Основу самовозгорания сульфидов составляет их способность окисляться при обычных температурах кислородом воздуха. Пирит в природных условиях не самовозгорается лишь из – за осложнения доступа кислорода к нему, из – за его изолированности углем, другими минералами в составе руд. В местах значительного скопления «вскрытого» пирита (склады, рудники) он окисляется по экзотермической реакции:

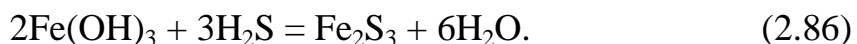
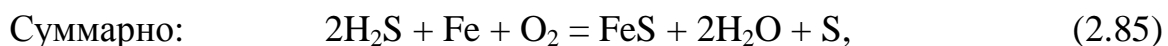


В случае наличия влаги механизм окисления может реализоваться по еще более экзотермической реакции:



В реакции (2.82) сернокислое железо имеет существенно более значительный объем и способствует растрескиванию исходных кусков пирита, что интенсифицирует взаимодействие и способствует самовозгоранию.

Самовозгорание сульфидов железа представляет технологическую опасность в аппаратах, эксплуатирующихся в среде сероводорода. Механизм образования FeSi Fe_2S_3 могут реализовываться на железных конструкциях и продуктах их окисления, особенно, гидроксиде железа:



Ископаемые угли также способны самовозгораться, однако, только в определенном дисперсном состоянии и в условиях затрудненной теплоотдачи в окружающую среду. Ископаемые угли являются смесью высокомолекулярных органических веществ, в основном, полициклических. Окисление начинается с адсорбции кислорода поверхностью угольных частиц ниже температуры 323 К. Окисление начинается с функциональных групп высокомолекулярных веществ, находящихся на поверхности. Одновременно идет диффузия кислорода в узкие поры и микротрещины, что вовлекает во взаимодействие более глубоко расположенные структурные группировки С – Н. При этом, ранее окисленные слои теряют легкие продукты окисления (H_2O , CO_2 и др.), которые при низких температурах могут создавать препятствие встречной диффузии кислорода в поровом пространстве углей. Склонность углей к самовозгоранию тем выше, чем меньшая степень их метаморфизма (выше выход летучих продуктов при термообработке вне доступа воздуха, т.е. при термолизе). Поэтому антрацитовые угли не подвергнуты риску самовозгорания, а бурые угли – напротив. Понятно, что наличие влаги и пирита повышают вероятность создания условий для самовозгорания, которые наиболее благоприятны на откосах терриконов (на высоте до 1 м и глубине от поверхности до 0,5 м) с наветренной стороны. Наиболее высокая скорость окисления углей отмечается для зерен в пределах 0,15 – 0,74 мм.

При определенных условиях способны самовоспламеняться продукты растительного происхождения (сено, силосная масса, опилки, солома,

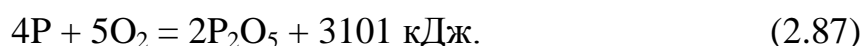
кучилистьев и иголок хвойных деревьев). Первопричиной их самовоспламенения полагают жизнедеятельность биологических микроорганизмов, способных к активному размножению в недосушенных продуктах с выделением тепла (возможен первичный нагрев до 343 К). Образующиеся пектины, белки и другие продукты деятельности микроорганизмов распадаются с образованием дополнительного тепла и поризуют массу растительного сырья, что обуславливает дальнейшую адсорбцию и последующую диффузию кислорода вглубь. Затрудненная теплоотдача может послужить разогреву до 400 – 500 К. Около 500 К начинает разлагаться клетчатка – основа растительных продуктов. Полагают, что при этом образуется очень активный древесный уголь, способный легко окисляться и обуславливающий прогрессивный разогрев до возникновения горения. Особенно опасно самовозгорание торфяников, в основе которых биохимические процессы жизнедеятельности грибов и бактерий, поглощающих водорастворимые углеводы, а также способствующие процессам сахарообразования. При влажности торфа более 50% самовозгорания не происходит, саморазогрев не обеспечивает скорость роста температуры более 0,5 К за сутки (опасный интервал значений более 1,5 – 3 К).

О степени самовозгораемости ископаемых горючих веществ позволяет судить экспериментальный метод Эрдмана. Суть метода сводится к нагреву навески горючего вещества в потоке углекислоты и воздуха. По результатам эксперимента строят кривую нагрева в координатах «время – температура», которая для склонных к самовоспламенению веществ поднимается вверх, а для ископаемых горючих, не представляющих риска самовоспламенения, - имеет пологий характер и переходит в горизонталь.

Техногенные вещества, представленные индивидуальными химическими соединениями, подразделяют по способности к самовозгоранию на три группы:

1. самовозгорающиеся на воздухе;
2. самовозгорающиеся при воздействии воды;
3. самовозгорающиеся при смешении друг с другом.

К первой группе относят фосфор белый (желтый), фосфористый водород, силаны (кремний - водороды), тонко – дисперсные порошки Zn, Al, карбиды щелочных металлов, металлы (рубидий и цезий), ранее рассмотренные сульфиды, арсины, стибины, фосфины. Все вещества этой группы взаимодействуют при обычной температуре с кислородом воздуха с высоким энтальпийным эффектом реакции, например:

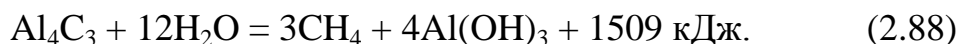


Тепла реакции (2.86) достаточно для самовозгорания и испарения P_2O_5 в виде белого дыма. В воде фосфор не растворяется и его хранят под слоем воды, а способность к полному растворению в сероуглероде использовали для изготовления зажигательных смесей: испарение сероуглерода с поверхности смоченных тканей приводило к самовозгоранию белого фосфора, который очень ядовит.

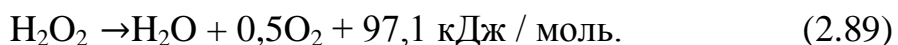
В компактном состоянии на воздухе способны самовозгораться рубидий и цезий, а Al, Fe, Zn – обладают такой способностью только при значительной поверхности их окисления, когда они находятся в высокодисперсном состоянии (пудра). Влага воздуха препятствует образованию плотных слоев продуктов взаимодействия на частицах пудр и способствует самовозгоранию. Для предотвращения самовозгорания пудр указанных металлов технология их приготовления предусматривает образование на поверхности частиц адсорбированного слоя ингибиторов окисления, например, диспергируют Al в парах парафина. В пиротехнических устройствах, где применяются компакты из Al – пудры, для повышения проницаемости слоев Al_2O_3 на поверхность частиц добавляют, перед компактированием, специальные вещества, которые в контакте с Al_2O_3 образуют низкотемпературные эвтектики с формированием расплава. Многие металлоорганические вещества имеют температуру самовоспламенения ниже 290 К.

Во вторую группу входят многие химические соединения, в том числе и ранее рассматривавшиеся. Щелочные металлы реагируют с водой до образования гидроксидов и водорода, который и возгорается из – за

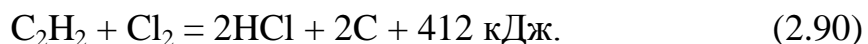
выделяющегося тепла (часто реакция очень бурно протекает: со взрывом и разбрызгиванием расплава металла). Максимально активны рубидий, цезий и калий. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой по аналогичному механизму, а карбиды этих металлов дают в продуктах взаимодействия не водород, а ацетилен. Карбид кальция широко применяют в газогенераторах для проведения сварочных работ. Карбиды других металлов (бериллия, алюминия) при взаимодействии с водой способны образовать метан:



Диэтилалюминийхлорид $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl})$ и этилалюминийхлорид $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2)$ очень активно реагируют с водой, а их смесь - секвихлоридалюминия, взрывается. Перекиси щелочных металлов реагируют с водой до образования гидроксидов и перекиси водорода, которая является нестойким соединением и разлагается на воду и кислород. В случае контакта продуктов взаимодействия с горючими веществами возможно их воспламенение под действием выделяющегося кислорода. Концентрированная перекись водорода находит широкое применение в ракетной технике в качестве окислителя горючих или однокомпонентного топлива. В последнем случае используется способность перекиси водорода к активному разложению в присутствии катализаторов (металлов переменной валентности – Mn, Co, Cr, Fe, Pb и др.), что обеспечивает образование газообразных продуктов – парогаса, который вращает турбины двигателей корректировки полета ракетных аппаратов:

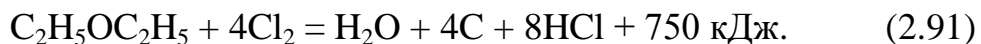


Третья группа объединяет самые разнообразные вещества и наиболее представлена в технологической практике. Приведем лишь отдельные примеры. Хлор, бром, фтор являются сильными окислителями и при взаимодействии со многими горючими веществами обеспечивают самовоспламенение:



Выделяющийся свободный углерод в реакциях, подобных (2.90), называют сажистым, он является причиной копоти. Ткани, бумага, вата,

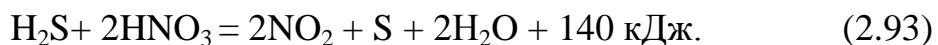
пропитанные в скипидаре, - также легко самовоспламеняются в контакте с галоидами:



Азотная кислота является сильным окислителем и на ее основе разработана серия продуктов («меланжи») для применения в ракетных топливах. Концентрированная азотная кислота разлагается с выделением активного кислорода:

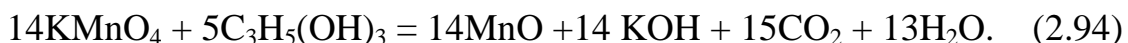


Активный кислород этой реакции обуславливает самовоспламенение различных ракетных горючих, например, несимметричного диметилгидразина $(\text{CH}_3)_2\text{HN} - \text{NH}_2$ («гептил»). Сероводород реагирует с дымящейся азотной кислотой со слабым взрывом:



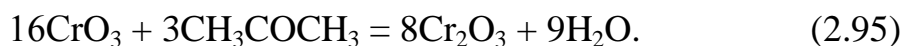
С азотнымтетроксидом (N_2O_4) реакция обеспечивает сильный взрыв. Продукты нитрования многих органических соединений являются взрывоопасными, на их основе получают ракетные горючие с высокой теплотой сгорания. Нитроглицерин $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3)$ и нитроглицоль $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2)$ имеет высокую теплоту сгорания (~ 1500 ккал / кг \cdot °С) и плотность, но они легко разлагаются со взрывом или кипят при низких температурах (до 85 °С) и кристаллизуются при неподходящих температурах. Более технологичен изопропилнитрат $(\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$ – «изонит», который кристаллизуется ниже – 60 °С, а его плотность и вязкость очень мало зависят от температуры, его температура вспышки 6 °С, самовоспламенения 175 °С, но он может взрываться при разложении выше 150 °С.

Марганцевокислый калий проявляет сильные окислительные свойства способенсамовоспламенить жидкие многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин и др.):

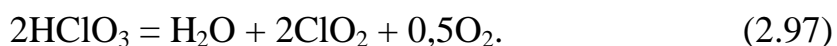
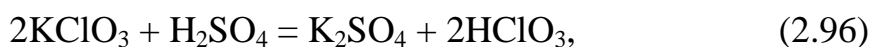


В смеси с нитратом аммония (NH_4NO_3) марганцевокислый калий образует очень неустойчивый марганцевокислый аммоний NH_4MnO_4 , который очень взрывоопасен к толчкам и температуре. Простые спирты могут самовоспламеняться при совместном действии KMnO_4 и серной кислоты высокой концентрации.

Сильным окислителем является и хромовый ангидрид (CrO_3), который самовоспламеняет многие спирты, альдегиды, эфиры, некоторые органические кислоты (в частности, уксусную), кетоны (например, ацетон):



В контакте с горючими веществами проявляют сильные окислительные свойства селитры, хлораты и перхлораты, так как образующиеся продукты способны самовоспламеняться и взрываться при ударах или действии на них сильных кислот. При взаимодействии бертолетовой соли (KClO_3) с серной кислотой образуется хлорноватая кислота (2.95), которая сразу распадается с образованием активного кислорода (2.96):



Многие нестабильные вещества применяют в качестве инициаторов полимеризации органических мономеров. Их контакт с горючими веществами вызывает самовозгорание, а трение, удары, повышение температуры – может обусловить взрывное разложение. Некоторые такие вещества являются твердыми (перекись бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, перекись дикумила $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, перекись лауроила $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOOC}_{11}\text{H}_{23}$), а другие жидкостями (перекись дитрет – бутила $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, перекись трет-бутилбензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$, перекись метилэтилкетона $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}]_3$). Особенно опасны смеси этих веществ с горючими в присутствии серной кислоты.

2.6. Вынужденное воспламенение от различных источников

Воспламенение горючих смесей может осуществляться либо нагревом всего объема смеси до температуры самовоспламенения, выше которой разогрев за счет экзотермической реакции приводит к появлению пламени и свечения, либо горючую смесь подвергают нагреву в определенной области объема с помощью внешнего источника, дальнейшее воспламенение всего объема и распространение зоны горения по всей смеси происходит самопроизвольно. Второй случай принципиально мало отличается от самовоспламенения и называется вынужденным воспламенением. Функция внешнего источника воспламенения (зажигания) инициировать локальный объем горючей смеси к самовоспламенению. Такая инициация может обеспечиваться различными источниками энергии (нагретые тела, электрооборудование, механические искры, открытое пламя, электрические разряды и т. п.).

Разогретые тела в качестве источника воспламенения могут иметь различную конфигурацию и геометрические размеры. Наиболее простые случаи: воспламенение от разогретой плоской стенки неподвижного или подвижного объема горючей смеси, от накаливаемой сферы, от накаливаемого цилиндра, и другие источники анализировались давно и продолжают анализироваться применительно к различным физическим моделям и методам компьютерного моделирования. Для задаваемых граничных значений, отвечающих критическим условиям, получают зависимости характерного размера нагретого источника воспламенения от физико-химических параметров горючей смеси, в том числе концентрационных пределов воспламенения, критического давления, толщины реакционного и пограничного слоя (в котором температура ниже температуры самовоспламенения).

Из различных источников воспламенения подвижных и неподвижных горючих смесей показательна в качестве источника воспламенения искра, возникающая при трении, ударе или электрическом разряде. В качестве теории воспламенения от искры рассматривалось два механизма: химический и

тепловой. Оба механизма, в определенной мере, реализуются на практике. Важную роль в инициировании воспламенения по первому механизму играют активные частицы (радикалы, ионы, возбужденные атомы и др.), которые образуются в ближайшем окружающем искру пространстве. Эти частицы диффундируют в горючую смесь и активизируют химические процессы, способные к дальнейшему самораспространению и обуславливающие горение. Недостатком этого механизма считают короткое время жизни активных частиц при низких температурах, что резко уменьшает вероятность развития реакции горения.

Теория теплового механизма рассматривалась Я.Б. Зельдовичем и по ней искра разогревает небольшой объем реакционной смеси до температуры, выше температуры самовоспламенения. В результате возникает очаг горения (фронт пламени, равный ширине реакционной зоны), который самораспространяется в объеме горючей смеси. Понятно, что для разогрева локального пространства искра должна обладать минимально необходимой энергией. На рис. 2.4 приведены типичные кривые, характеризующие изменения температуры в направлении от искры к стенке сосуда с инертной средой (сплошные линии) и с горючей смесью (пунктирные линии) в зависимости от времени (τ).

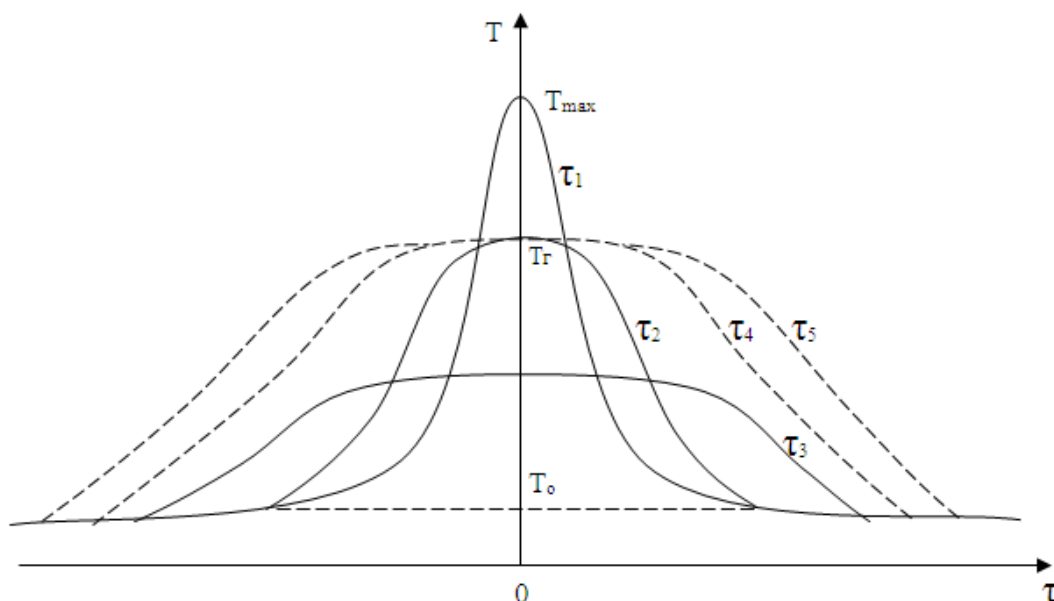


Рис 2.4. Распределение температуры от искры в направлении стенки сосуда

В инертной среде температура быстро убывает со временем (τ_1, τ_2, τ_3) и характер кривых на рис. 2.4 меняется от линейнообразного до кривой с небольшим максимумом, выходящей на пологий участок при приближении к стенке сосуда с температурой T_0 . В случае наличия в сосуде горючей смеси и энергии искры достаточной для нагрева локального объема до температуры выше температуры горения T_g , - происходит химическая реакция и ее тепло добавляется к теплоте, отдаваемой искрой: температура поддерживается на уровне T_g , захватывая все большую площадь сечения сосуда при изменении времени (τ_4, τ_5 на рис. 2.4). Рассматривая искру в качестве точечного теплового источника Я.Б. Зельдович установил гиперболический характер распределения температуры со временем. Принимая, что в начальный период времени $\tau=0$ точечный источник выделяет количество тепла Q , изменение температуры T во времени в точке, находящейся на расстоянии r от искры, описывается уравнением:

$$T = T_0 + [Q / (c_p \cdot \rho \cdot (4\pi \cdot \alpha \cdot \tau)^{3/2})] \cdot \exp(-r^2 / 4\alpha \cdot \tau), \quad (2.98)$$

где T_0 – исходная температура горючей смеси, c_p – средняя теплоемкость горючей смеси, α – температуропроводность, ρ – плотность

Характеристический размер ($r_{\text{экв}}$), определяющий объем сферы, которую должна нагреть энергия искры до температуры T_g , - должен превышать ширину зоны (δ):

$$r_{\text{экв}} \geq 3,7 \delta \quad (2.99)$$

В случае выполнения (2.99) ближайшие слои горячей смеси будут воспламенятся быстрее, чем нагретый искрой объем остынет на величину температуры $Q=(RT^2)/E$.

Очаг минимального критического размера должен обладать и минимальной энергией, достаточной для воспламенения:

$$Q \approx [\lambda_{\Gamma}^3 \cdot T_0^2 \cdot (T_{\Gamma} - T_0)] / (u^3 \cdot p_0^2 \cdot c_p^2), \quad (2.100)$$

где λ_{Γ} — теплопроводность продуктов горения при T_{Γ} , u — нормальная скорость горения, c_p — удельная теплоемкость горячей смеси; p_0 — начальное давление.

Уравнение (2.100) приближенное, т. к. не учитывает состав смеси, вид горючего компонента и окислителя и другие, менее значительные факторы. В случае подвижной реакционной смеси ситуация усложняется. Во-первых, теплоотвод от искры становится значительнее. Но более важно учитывать, что при одинаковой мощности и времени воздействия искрой на горючую смесь, в случае подвижной горючей смеси теплота распространяется на больший объем потока этой смеси. Подобные ситуации рассматривают через составление теплового баланса, взаимосвязывающего скорость реакции окисления ω и теплоту этой реакции q с коэффициентом диффузии (D) и шириной зоны пламени ($\delta_{пл}$):

$$\pi \cdot r_{кр}^2 \cdot l \cdot q \cdot \omega \approx 2\pi \cdot r_{кр} \cdot D \cdot \frac{T_{\Gamma} - T_0}{\delta_{пл}}, \quad (2.101)$$

где q — разность скоростей тепловыделения и теплоотвода на единице длины (l) зоны реакционного взаимодействия.

В первом приближении критический размер зоны подогрева при таком тепловом балансе оценивается по уравнению:

$$r_{кр} \approx \lambda (T_{\Gamma} - T_0) / q \cdot \omega. \quad (2.102)$$

Минимально необходимое количество тепловой энергии при этом определяется выражением:

$$Q = \omega \cdot r_{кр}^2 \cdot l \cdot \rho \cdot c_p \cdot (T_{\Gamma} - T_0) \approx \lambda \cdot l \cdot c_p \cdot \rho (T_{\Gamma} - T_0)^2 / q \cdot \omega. \quad (2.103)$$

Для различных моделей вынужденного воспламенения горючих смесей показано - их температура самовоспламенения уменьшается с увеличением размеров источника воспламенения, т. к. изменяется теплоотвод от смеси. Скорость движения источника воспламенения также влияет на температуру самовоспламенения: с уменьшением скорости нагретого источника —

понижается температура самовоспламенения горючей смеси. Очевидно, что температура самовоспламенения зависит от материала источника воспламенения, а также от времени контакта с горючей смесью и других внешних параметров.

2.7. Контрольные вопросы

К разделу 2.1.

1. Дайте представление о нормальной скорости горения веществ, определяющих классификацию: тление – горение – взрыв – детонация.
2. В чем различие гомогенного и гетерогенного горения?
3. В чем различие способов образования горючей смеси: кинетического и диффузионного горения?
4. Представьте отличие механизмов пространственного распространения горения: дефлаграционного и детонационного.
5. Какие значения чисел Рейнольдса классифицируют ламинарный, переходный и турбулентный режимы течения (горения)?
6. Укажите условные зоны строения пламени в ламинарном режиме.
7. От каких причин зависит цвет пламени при горении?
8. Поясните суть перекисной теории горения Баха-Энглера.

К разделу 2.2.

1. Поясните общую трактовку терминов «взрыв» и «взрывное горение».
2. С какой целью обеспечивают неполное заполнение сосудов со сжиженным газом?
3. Поясните самовоспламенение с позиции теплового взрыва.
4. В чем принципиальное отличие зажигания от самовоспламенения?
5. Приведите примеры критериальных подходов для характеристики тепловых взрывов.
6. Установление стационарного процесса с равенством скорости тепловыделения и теплоотдачи в окружающую среду является ли достаточным условием начала теплового взрыва?
7. Какие уточнения сделаны в стационарную теорию теплового взрыва Я.Б. Зельдовичем в отношении к распространению фронта пламени и роли ударного сжатия детонационной волной?
8. Почему точка касания прямой Михельсона с детонационной адиабатой (точка Жуге) отвечает минимально возможной скорости детонации?

9. Почему самоподдерживающийся режим детонации возможен только при размерном параметре взрывчатого вещества выше критического значения?

К разделу 2.3.

1. Почему молекулярный азот следует учитывать в уравнениях реакции горения веществ в воздушной среде?

2. Поясните, почему вместо воздуха в реакциях горения указывают $[O_2 + 3,76N_2]$?

3. Какую классификацию применяют для веществ, в зависимости от их способности к горению на воздухе?

4. В чем отличие понятий низшая, высшая теплота сгорания?

5. Поясните причины механического и химического недожога?

6. В чем отличие продуктов полного, неполного сгорания?

7. Дайте определение термину «дым»

8. Почему дымы с высокой плотностью способны создавать пожаро- и взрывоопасные условия?

9. Сравните токсическую вредность CO_2 и угарного газа.

10. С какой целью в теплотехнических устройствах обеспечивают превышение количества подаваемого воздуха над теоретически необходимым для горения?

11. В чем различие действительной, калориметрической и теоретической температур горения?

К разделу 2.4.

1. Дайте определение термину «температура самовоспламенения».

2. В чем отличие температур вспышки и самовоспламенения?

3. По какой причине температура 320 К разделяет горючие вещества на самовоспламеняющиеся и самовозгорающиеся?

4. Почему соотношение площади поверхности материала и его объема оказывает важное влияние на самовозгорание?

5. Чему соответствует период индукции самовозгорания?

6. Какие факторы наиболее значительно влияют на температуру самовоспламенения?

7. Что подразумевает понятие «характерный размер»?

К разделу 2.5.

1. Укажите отличие минеральных и растительных масел по возможности самовозгорания.

2. Что определяет значение йодного числа масел и жиров?

3. За счет какого механизма взаимодействия сульфиды проявляют склонность к самовозгоранию?

4. Как влияет наличие воды на механизм окисления сульфидов?
5. Укажите взаимосвязь в склонности углей к самовозгоранию и степенью их метаморфизма.
6. Как влияют биохимические процессы в продуктах растительного происхождения на способность самовоспламенения?
7. Приведите примеры химических веществ, способных к самовозгоранию на воздухе.
8. Почему выделяют в отдельную группу химические вещества способные к самовозгоранию при взаимодействии с водой?
9. Приведите примеры химических веществ – сильных окислителей, способных к взаимодействию с горючими и обеспечивающих их самовоспламенение.

К разделу 2.6.

1. Укажите основную функцию источников вынужденного воспламенения горючих смесей.
2. Почему искра в качестве источника вынужденного воспламенения должна обладать минимально необходимой энергией?
3. Какая зависимость температуры самовоспламенения горючей смеси и размера источника воспламенения?

ТЕМА 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

3.1. Закономерности распространения пламени в газовых смесях

Отмечая ранее способность пламени к самораспространению является характерным свойством горения. Распространение пламени является последствием сложных физико – химических процессов и заключается в самостоятельном пространственном перемещении с определенной скоростью в направлении «свежей» горючей смеси, что сопровождается выделением тепла и светового излучения. В однородной горючей смеси пламя распространяется за счет горения (дефлаграционное горение) или за счет быстрого адиабатического сжатия (детонация). При адиабатическом сжатии горючая смесь подвергается сильному нагреву (до 1700 К) области ударной волны и смеси самовоспламеняется. Благоприятные условия детонации можно создать и наблюдать в данных трубах: быстрое движение газа и трение о стенки обуславливает вытягивание фронта пламени, его ускорение, вибрацию и турбулентность. В ударной волне очень быстро увеличивается плотность и температура горючей газовой смеси, что дает дополнительный вклад в скорость распространения фронта пламени и соответственно, возникает новая волна. Возникшая новая ударная волна распространяется уже в более сжатой и горячей среде, что обуславливает ее более высокую скорость. Но и сопротивление сжатой среды возрастает, что обуславливает возможность догнать эту волну старой волной на определенной длине. В результате равенства амплитуд волны входят в резонанс и возникает еще более мощная волна. Отраженные от стенок волны также могут отвечать условиям резонанса и усиливать ударную волну. Скорость детонации определяется в значительной мере от свойств горючей смеси и практически не зависят от кинетики химического взаимодействия при детонационном горении.

В стеклянных трубах можно наблюдать за ламинарным распространением пламени при горении: если поджечь неподвижный газ с одного конца трубки, то тонкий светящийся слой фронта пламени будет

перемещаться к другому ее концу. Конфигурацию фронта пламени можно проследить, если смеси с той же скоростью, с какой распространяется пламя, то есть создавая стационарные условия: $U_{\text{Ф}} = U_{\text{Г}}$, где $U_{\text{Ф}}$, $U_{\text{Г}}$ – скорости фронта пламени и скорость горения. В нестационарном пламени может наблюдаться его проскок ($U_{\text{Ф}} > U_{\text{Г}}$) или срыв ($U_{\text{Ф}} < U_{\text{Г}}$). Обычно при дефлаграционном горении фронт пламени выглядит выпуклым в сторону движения тонким светящимся слоем ($10^{-4} - 10^{-6}\text{м}$) – это самая активная зона протекания химических взаимодействий, в которой температура может достигать 3000 К в зависимости от состава горючей смеси.

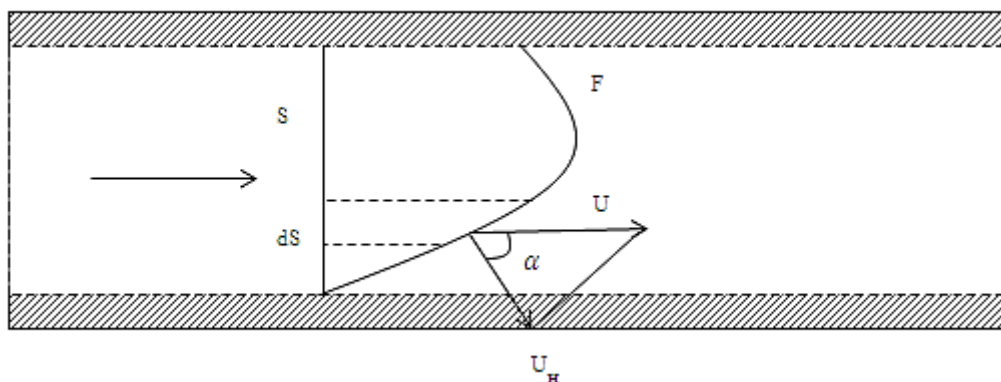


Рис. 3.1. Распределение фронта пламени в трубе газовой смесью

Нормальная скорость распространения пламени ($U_{\text{н}}$) определяется:

$$U_{\text{н}} = \frac{dn}{d\tau}, \quad (3.1)$$

где n – расстояние, пройденное фронтом пламени по нормам к его поверхности за время τ .

Нормальную скорость распространения пламени можно выразить через массовую скорость горения ($U_{\text{м}}$), которая характеризует количество вещества, прореагировавшего в единицу времени на единице поверхности фронта пламени [$\text{кг} / \text{м}^2 \cdot \text{с}$]:

$$U_{\text{м}} = \rho_0 \cdot U_{\text{н}}, \quad (3.2)$$

где ρ_0 – плотность исходной горючей смеси.

При рассмотрении фронта пламени, движущегося по газовой горючей смеси в трубе с сечением S (рис. 3.1), отмечается расширение продуктов сгорания и вследствие конвективных потоков искривляется и увеличивается площадь поверхности фронта пламени F . наряду с нормальной скоростью распространения пламени, остающейся постоянной для конкретных составов горючих смесей, следует различать наблюдаемую скорость перемещения фронта пламени (U) относительно стенок трубы (рис. 3.1). В стационарном режиме наблюдаемая скорость равна скорости истечения газа из трубы. Объем горючей смеси, сгорающей в единицу времени (V), может быть определен через выражения:

$$V = U_n \cdot F = U \cdot S. \quad (3.3)$$

Из (3.3) следует, что нормальная скорость распространения пламени меньше наблюдаемой во столько раз, во сколько площадь сечения трубы меньше поверхности фронта пламени. Если выделить элементы площади на сечении трубы и на поверхности фронта пламени (dS и dF , соответственно, рис. 3.1.), то из уравнения (3.3) следует:

$$U = U_n \cdot \frac{dF}{dS}. \quad (3.4)$$

Учитывая угол φ между направлением нормалей к поверхности фронта пламени и векторам наблюдаемой скорости горения, получим:

$$dS = dF \cdot \cos\varphi \text{ или } U = U_n / \cos\varphi. \quad (3.5)$$

Соотношение (3.5) называют законом косинуса, который выведен В.А. Михельсоном в 1888 г. Фронт пламени разделяют на подготовительную зону (ПЗ) и зону химической реакции (ЗР). В ПЗ скорость химического взаимодействия еще мала, но в ней наиболее значительно возрастает температура из-за теплоотдачи из ЗР. Процесс горения происходит в ЗР, что обуславливает генерацию основной части тепловой энергии и образование продуктов горения (ПГ). Интенсивность протекающей реакции поддерживается диффузионным перенесением компонентов горючей смеси из подготовительной зоны. На рис. 3.2. показаны изменения температуры (T),

концентрации горючего вещества (c) и скорости химического взаимодействия (ω) во фронте пламени. На рис. 3.2. обозначены: T_B – температура воспламенения, T_r – температура горения, символы с индексом «0» относятся к начальным значениям соответствующих параметров, ГС – горючая смесь.

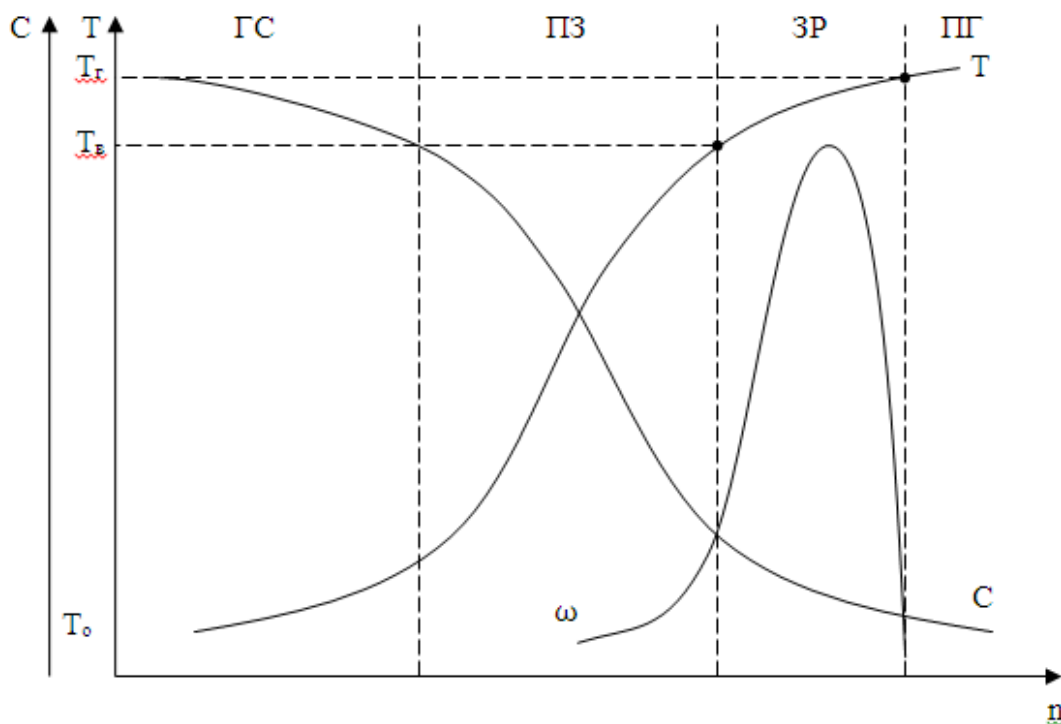


Рис. 3.2. Изменения параметров во фронте распространяющегося в направлении пламени.

Тепловой баланс для фронта пламени можно составить в виде:

$$\lambda \cdot \frac{d^2 T}{dn^2} + Q \cdot \omega = c_p \cdot U_n \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dn}. \quad (3.6)$$

В уравнении баланса первое слагаемое характеризует тепловой поток вследствие молекулярной теплопроводности, другое – тепловой поток за счет тепла Q , выделяющегося вследствие химической реакции, а в правой части – тепловой поток вследствие конвекции. Пренебрегая тепловыделением за счет химической реакции в ПГ, принимая температуру на поверхности фронта пламени равной T_r , пренебрегая изменениями температуры в ЗР и принимая, соответственно, конвективный поток равным нулю, - решение (3.6) для U_n выглядит в виде:

$$U_H = (2Q \cdot \omega \cdot \lambda \cdot RT_G^2)^{0,5} / [c_p \cdot \rho (T_G - T_0)]. \quad (3.7)$$

На скорость распространения пламен в газозвушной смеси влияют:

- вид горючего вещества, определяющий теплотворную способность;
- состав горючей смеси (концентрация горючего, окислителя, инертных (флегматизирующих) веществ, катализаторов или ингибиторов окисления, теплофизические характеристики всех компонентов (λ , c_p , ρ и др.);
- начальные условия горючей смеси и наличие внешних факторов влияния.

В результате горения образуются продукты сгорания и происходит их тепловое расширение. При горении в замкнутом объеме или с высокой скоростью происходит взрыв с резким выделением значительного количества энергии и образованием сжатых газов, способных выполнять работу, в т.ч. по разрушению материала ограждающей реакционный объем конструкции. При взрыве горение распространяется очень быстро и продукты горения не успевают расширяться, т.е. процесс адиабатный и изохорный – без теплотерь в окружающую среду и при постоянном объеме. Энергия взрыва (Q_B) может рассчитываться по уравнению:

$$Q_B = Q_H + R \cdot T_0 \cdot \Delta n, \quad (3.8)$$

где Q_H – нижняя теплота сгорания, T_0 – начальная температура горючей, Δn – изменение числа молей газообразных веществ, равное разнице между числом молей продуктов горения ($n_{пр}$) и исходных компонентов горючей смеси ($n_{исх}$).

Создаваемое при взрыве давление можно рассчитать по уравнению:

$$P = \frac{P_0 \cdot T_G \cdot \sum n_{пр}}{T_0 \cdot \sum n_{исх}}. \quad (3.9)$$

При стехиометрическом соотношении горючего и окислителя в горючей смеси температура, а следовательно и давление взрыва, максимальны. Взрыв в кислородной среде, в отличие от взрыва при окислении воздухом, обеспечивает существенно большее давление (1 моль горючего + 4,76 β молей воздуха), т.к. не затрачивается тепло на нагрев инертного азота воздуха и возрастает температура.

3.2. Пределы распространения пламени

Отклонения состава горючей смеси от стехиометрического (обеднение или обогащение горючим компонентом) приводит к уменьшению температуры горения и, следовательно, к уменьшению нормальной скорости горения. Существуют предельные составы горючих смесей, как бедные по концентрации горючего, так и богатые, в которых пламя не способно распространяться. Соответственно, различают нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) и верхний (ВКПВ), отвечающие минимальной (максимальной) концентрации горючего компонента в смеси, при которой еще возможно ее воспламенение от внешнего источника. Между областью НКПВ и ВКПВ находятся горючие смеси, характеризующиеся способностью воспламеняться и поддерживать горение в кинетическом режиме. Эта концентрационная область называется «областью взрывоопасных концентраций» и знание НКПВ и ВКПВ представляет важнейшую информацию о взрывоопасности, особенно, газоздушных смесей. Следует учитывать, что ниже концентрации НКПВ нет горючих смесей, поддерживающих горение, а при концентрациях выше ВКПВ возможно возникновение диффузионного пламени в случае выхода потока горючей смеси в окружающее пространство и при наличии внешнего источника воспламенения. Условно концентрационная шкала представлена на рис. 3.3.

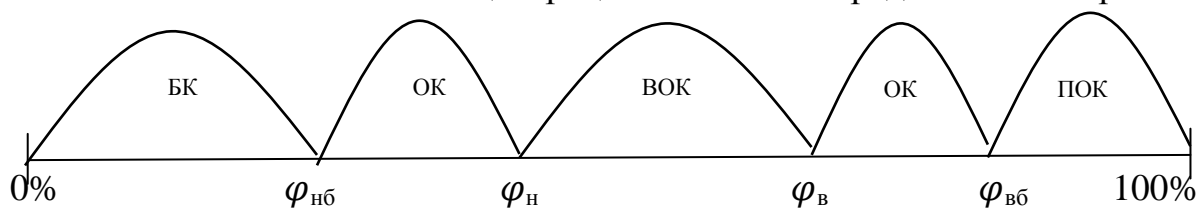


Рис. 3.3. Условное деление концентрационной шкалы горючего в смеси на области: BK – безопасных концентраций, OK – опасных концентраций, VOK – взрывоопасных концентраций, POK – пожароопасных концентраций, где: $\varphi_{нб}$ – НКПВ, $\varphi_{н}$ – нижняя опасная концентрация, $\varphi_{вб}$ – ВКПВ, $\varphi_{в}$ – верхняя опасная концентрация.

Концентрационная область ВОК (рис. 3.3) может значительно изменять пределы существования, на которые способны влиять многие факторы. Все факторы, которые приводят к повышению тепловыделения в реакционной системе, будут расширять ВОК, а которые снижают тепловыделение и повышают теплоотдачу в окружающую среду — сужать ВОК за счет увеличения НКПВ или снижения ВКПВ. Наиболее значимо влияют химическая активность окислителя; наличие флегматизаторов, катализаторов, ингибиторов; мощность источника воспламенения; степень турбулентности газового потока.

В связи с зависимостью НКПВ и ВКПВ от влияния многих факторов на практике применяют различные эмпирические расчетные методы.

Для оценочных расчетов удобно пользоваться формулой:

$$\varphi_{н(в)} = \frac{100 \%}{a \cdot \beta + b}, \quad (3.10)$$

где: β - стехиометрический коэффициент реакции горения; a , b - коэффициенты, выбираемые по табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Коэффициенты для определения НКПВ и ВКПВ по (3.10)

Концентрационный предел	a	b
НКПВ	8,684	4,679
ВКПВ: при $\beta \leq 7,5$	1,550	0,560
при $\beta > 7,5$	0,768	6,554

В определенной мере удастся учитывать индивидуальность химического строения горючего в отношении склонности к окислению расчетом концентрационных пределов распространения пламени по формуле:

$$\varphi_{н(в)} = 100 \% / \sum_{i=1}^S h_s \cdot m_s \quad (3.11)$$

где h_s - коэффициент S-ой структурной группы [], m_s - число S-ой структурной группы в структурной формуле горючего вещества.

Безопасные концентрационные пределы (рис. 3.3) могут определяться по формулам:

$$\varphi_{нб} = 0,9 (\varphi_{н} - 0,21), \%, \quad (3.12)$$

$$\varphi_{вб} = 1,1 (\varphi_{в} + 0,42), \%. \quad (3.13)$$

Массовые предельные концентрации могут быть рассчитаны по формуле:

$$\varphi_{н(в)} = [\varphi_{н(в)} \text{ \%}] \cdot \frac{10 \cdot M}{V_M}, \text{ г / м}^3, \quad (3.14)$$

где: M – молярная масса горючего вещества, кг/кмоль, V_M -молярный объем газообразного горючего в данных условиях, $\text{м}^3 / \text{кмоль}$.

Расчет V_M при известных значениях температуры окружающей среды T (К) и давления (кПа) можно выполнить по уравнению:

$$V_M = 22,4 \cdot \frac{101,3 \cdot T}{273 P}, \text{ м}^3 / \text{кмоль}. \quad (3.15)$$

В случае необходимости рассчитать концентрационные пределы распространения пламени в горючей смеси, в которой горючий компонент представлен не индивидуальным химическим веществом, а смесью — пользуются аддитивной формулой Ле-Шателье:

$$\varphi_{н(в)} \text{ смесь} = \frac{\sum \varphi_i}{\sum (\varphi_i / \varphi_{н(в)i})}, \quad (3.16)$$

где $\varphi_{н(в)i}$ – нижний или верхний концентрационный предел воспламенения каждого i -го компонента горючего, %; φ_i – содержание i -го компонента горючей смеси.

На принципе снижения концентрации основан способ прекращения горения – флегметизация, который реализуется введением в газовоздушную горючую смесь инертных газов, что повышает НКПВ и снижает ВКПВ. При определенном количестве флегматизатора нижний и верхний концентрационный пределы сходятся в точку флегматизации, исключая область ВОК (рис. 3.3). Точке флегматизации отвечает минимальная концентрация негорючего газа в горючей смеси, при которой исключается распространение пламени при любом соотношении горючего и окислителя в смеси. На практике для гашения

водорастворимых жидкостей (спирты, кетоны, эфиры) применяют их разведение водой до некоторых концентраций. Для объемного пожаротушения чаще применяют такие газы, как диоксид углерода, азот, аргон, водяной пар, дымовые газы. Огнетушащую способность газов-флегматизаторов оценивают по показателю эффективности, равного отношению теплоемкости к коэффициенту теплопроводности (c_p / λ): чем выше его значение, тем выше эффективность флегматизатора. Однако, применение флегматизаторов имеет ряд ограничений. В частности, при горении металлов и попытке применить в качестве флегматизатора CO_2 могут образовываться карбиды, а при тушении N_2 - нитриды, которые способны разлагаться со взрывом.

Зависимость концентрационных пределов распространения пламени от концентрации инертного газа показана на рис. 3.4.

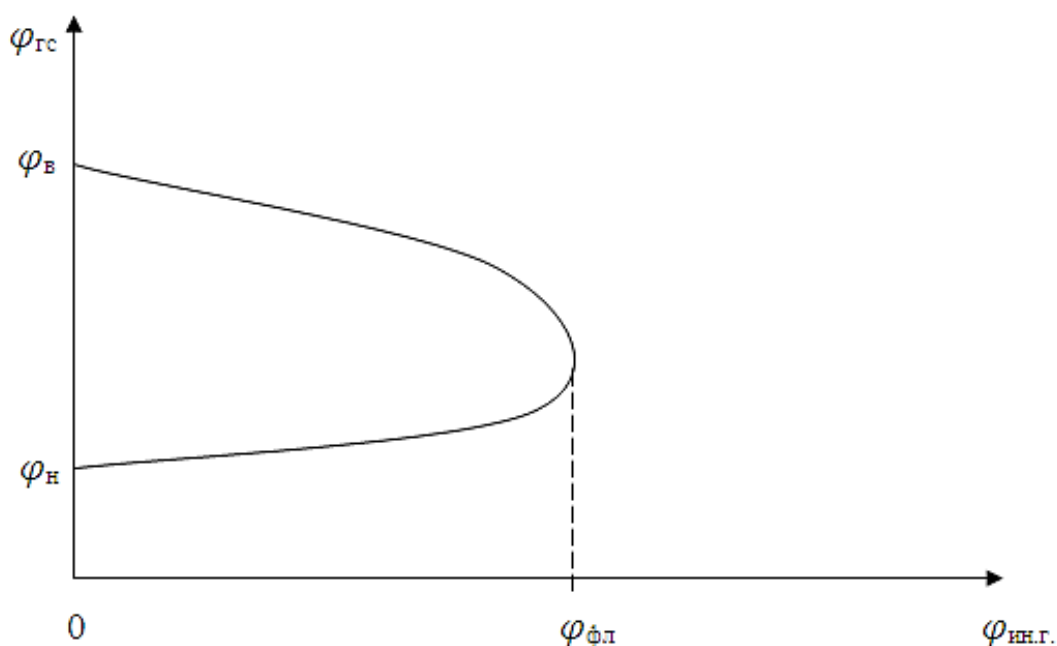


Рис. 3.4. Зависимость НКПВ и ВКПВ при введении в горючую смесь (гс) инертного газа (ин.г).

На рис. 3.4. указана флегматизирующая контракция ($\varphi_{\text{фл}}$), при которой НКПВ и ВКПВ сходятся в точку, и распространение пламени прекращается. Рассчитать значение $\varphi_{\text{фл}}$ можно по уравнению:

$$\varphi_{\text{фл}} = 100\% \cdot [h'_f \cdot \Delta H_{\text{Г}}^{\circ} + h'_{\text{ф}} + \sum(h'_i \cdot m_i)] / [h''_{\text{ф}} - 1 + \sum(h''_i \cdot m_i)], \quad (3.17)$$

где $\Delta H_{\text{Г}}^{\circ}$ - энтальпия образования горючего вещества из элементов при 298,15 К; i - вид атома в молекуле горючего вещества; m_i - количество атомов в молекуле вида i в молекуле горючего вещества; h'_i , h''_i - коэффициенты i -го типа для данного флегматизатора (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Коэффициенты для расчета флегматизирующей концентрации

Коэффициенты, моль / кДж	Значение коэффициентов		
	N ₂	H ₂ O(пар)	CO ₂
h'_f	$0,865 \cdot 10^{-2}$	$0,802 \cdot 10^{-2}$	$0,736 \cdot 10^{-2}$
$h'_{\text{ф}}$	1,256	0,780	0,584
h'_c	2,528	1,651	1,292
h'_H	0,759	0,527	0,427
h'_o	0,197	0,446	0,570
h'_S	-0,151	-0,147	-0,133
$h''_{\text{ф}}$	2,800	2,236	2,020
h''_c	5,946	5,000	4,642
h''_H	1,486	1,250	1,160
h''_o	-2,973	-2,500	-2,321
h''_N	0	0	0

Если рассчитана $\varphi_{\text{фл}}$, то можно определить минимальную взрывоопасную концентрацию кислорода ($\varphi_{\text{МВКК}}$):

$$\varphi_{\text{МВКК}} = \frac{100\% - \varphi_{\text{фл}}}{4,84}. \quad (3.18)$$

Значение $\varphi_{\text{МВКК}}$ может изменяться в сторону уменьшения при увеличении энергии источника воспламенения, при повышении давления или температуры в реакционной системе, что требует корректировать $\varphi_{\text{МВКК}}$, обеспечивая

определенный гарантированный минимум. По этой причине рассчитывают безопасную концентрацию кислорода ($\varphi_{\text{без}}$):

$$\varphi_{\text{без}} = 1,2 \varphi_{\text{МВКК}} - 4,2 \% . \quad (3.19)$$

Чем более эффективен флегматизатор, тем меньше значение $\varphi_{\text{фл}}$ и это значение применяют для расчетов необходимых запасов флегматизатора. В некоторых случаях полезно определять огнегасящую концентрацию ($\varphi_{\text{нг}}$) - наименьшая концентрация негорючего газа, достаточная для прекращения горения в условиях стандартных экспериментов. Для расчета времени (секунды, $\tau_{\text{гаш}}$) гашения при известном значении $\varphi_{\text{нг}}$ с учетом потерь негорючего газа из помещения объемом $V_{\text{пом}}$ через неплотности, щели и т. п.:

$$\tau_{\text{гаш}} = \frac{V_{\text{пом}}}{g_{\text{нг}}} \cdot \ln (100 / (100 - \varphi_{\text{нг}})) \quad (3.20)$$

Необходимый объем или масса негорючего газа для гашения в помещении рассчитывают:

$$V_{\text{нг}} = g_{\text{нг}} \cdot \tau_{\text{гаш}} = V_{\text{пом}} \cdot \ln(100 / (100 - \varphi_{\text{нг}})), \quad (3.21)$$

$$m_{\text{нг}} = V_{\text{пом}} \cdot \rho_{\text{нг}} \cdot \ln (100 / (100 - \varphi_{\text{нг}})). \quad (3.22)$$

Огнегасящая концентрация негорючего газа всегда меньше $\varphi_{\text{фл}}$, что обуславливает частое практическое использование именно этого значения концентрации из-за гарантирования эффективности применения флегматизатора. При расчетах стехиометрической концентрации газоздушных смесей формула (3.10) приобретает вид:

$$\varphi_{\text{н(в)}} = \frac{100 \%}{1 + 4,76 \beta} . \quad (3.23)$$

Следует учитывать наличие полуэмпирической закономерности: снижение температуры горения на величину порядка $RT_{\text{г}}^2/E$ из-за теплопотерь уменьшает скорость распространения пламени в $\sqrt{\text{Ераз}}$. Это правило важно для понимания факта отсутствия распространения пламени в трубах малого диаметра, что делает возможным применять на этом принципе пламегасители

различных конструкций. При этом руководствуются экспериментальными данными о том, что в трубках диаметром менее 0,05 м основная причина теплоотвода – потери тепла через стенки, а при диаметре больше 0,05 м – основные потери тепла происходят за счет излучения.

3.3. Горение жидкостей и температурные пределы распространения пламени

Горючие жидкости имеют особенность: температура их кипения всегда ниже температуры самовоспламенения, что обуславливает возможность их горения лишь в газовой (паровой) фазе. Скорость горения лимитируется только скоростью испарения жидкости, как наиболее медленной стадии, сгорание паров происходит сразу после их образования и смешения с воздушной средой, т.е. гораздо быстрее. Жидкости испаряются при любой температуре, но скорость испарения повышается с ростом температуры. Каждой температуре жидкости соответствует определенное давление ее паров над поверхностью. Испарение осуществляется вследствие теплового движения молекул жидкости. Молекулы с кинетической энергией, превышающей энергию межмолекулярного взаимодействия жидкости, преодолевают поверхностное натяжение и переходят в газовую фазу. При этом жидкость теряет часть энергии, которую называют теплотой испарения и которая зависит только от вида вещества. Жидкости с низкой теплотой испарения называют летучими жидкостями. Скорость испарения определяется количеством жидкости, перешедшей в газообразное состояние с открытой поверхности в единицу времени, а интенсивность испарения – с единицы открытой поверхности в единицу времени. Эти показатели существенно зависят не только от теплоты испарения, но и внешних параметров: температуры жидкости, давления, скорости движения воздуха.

Различают статическое испарение – при неподвижной жидкости, испаряющейся в неподвижную газовую среду, а также динамическое испарение – при подвижности жидкости относительно газовой среды. При

одинаковой температуре, скорость динамического испарения выше, чем статического. В случае испарения жидкости в изолированном объеме достигается через определенное время стационарное состояние, при котором количество испарившейся жидкости равно количеству сконденсированных паров. В такой ситуации говорят о насыщенных парах жидкости, находящейся при определенной температуре. В случае нахождения жидкости в неизолированном объеме количество испарившейся жидкости превышает количество сконденсированных паров и жидкость испаряется до полного перехода в газообразное состояние.

При испарении в закрытом объеме насыщенные пары оказывают давление на стенки сосуда и, если жидкость дополнительно подогревать, то давление паров может превысить предел прочности материала стенок. Давление насыщенных паров называют также упругостью насыщенных паров или парциальным давлением ($P_{\text{нп}}$):

$$P_{\text{нп}} = \varphi_{\text{нп}} \cdot P_{\text{общ}} / 100, [\text{кПа}], \quad (3.24)$$

где $\varphi_{\text{нп}}$ – концентрация паров, %; $P_{\text{общ}}$ – общее давление, кПа.

В условиях изменения температуры давление насыщенных паров меняется и для его определения пользуются уравнением Антуана:

$$\lg P_{\text{нп}} = A + B / (t + C_a) \quad (3.25)$$

где A , B и C_a – константы Антуана, выбираемые из справочника.

При известном $P_{\text{нп}}$ уравнение (3.25) может применяться для расчета температуры горючей жидкости, что позволяет оценивать опасность воспламенения горючих жидкостей не по концентрации ее паров, что технически сложнее, а по температуре самой жидкости. Соответственно, вместо концентрационных пределов можно отслеживать температуру жидкости, при которой такая концентрация достигается. Как и для концентрационных пределов распространения пламени можно определить нижний и верхний температурный пределы. Фактически температурные пределы распространения пламени – температуры горючей жидкости, при которых над ее поверхностью

образуется насыщенный пар в концентрации, отвечающей нижнему или верхнему концентрационному пределу распространения пламени. Указанные температурные показатели в определенной мере дублируют концентрационные пределы распространения пламени, но существенно облегчают практическое определение опасных концентраций. Как и в случае с концентрационными пределами, температурные пределы распространения пламени не являются постоянными и зависят от атмосферного давления, концентрации окислителя, мощности источника воспламенения, примесей негорючих газов и жидкостей. Концентрационная шкала (рис. 3.3) может быть сопоставлена с температурной шкалой (рис. 3.5).

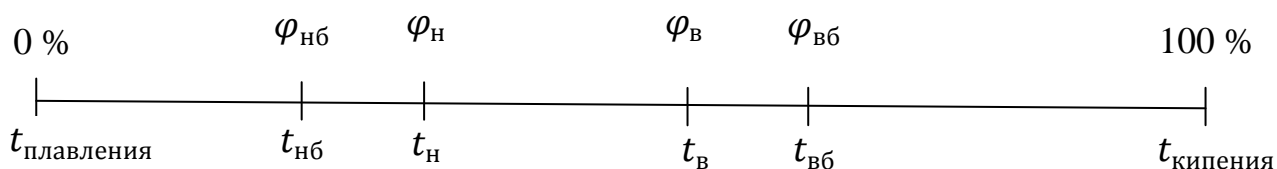


Рис. 3.5. Сопоставление концентрационной и температурной шкал (индексы температур соответствуют индексам концентраций на рис. 3.3)

Давление насыщенных паров, отвечающее нижнему или верхнему концентрационному пределу распространения пламени, рассчитывают по формуле:

$$P_{\text{нпн(в)}} = \frac{\varphi_{\text{н(в)}} \cdot P_{\text{общ}}}{100 \%}. \quad (3.26)$$

В ситуации, когда известна зависимость давления насыщенных паров горючей жидкости от температуры, температурные пределы распространения пламени могут быть рассчитаны по формуле:

$$t_{\text{н(в)}} = t_1 + \frac{(t_2 + t_1) (P_{\text{нпн(в)}} - P_1)}{P_2 - P_1}, [^{\circ}\text{C}], \quad (3.27)$$

где t_1 и t_2 , реперные значения температуры, $^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{нпн(в)}}$ – нижний или верхний предел давления насыщенных паров, отвечающие соответствующим концентрационным пределам; P_1 и P_2 – давление насыщенных паров при t_1 и t_2

в соответствии с известной зависимостью. При выборе значений P_1 и P_2 для повышения точности (3.27) целесообразно использовать условие: $P_1 < P_{\text{нп}} < P_2$.

При расчете $t_{\text{н(в)}}$ могут применяться и аддитивные формулы:

$$t_{\text{н(в)}} = a_0 + a_1 \cdot t_{\text{кип}} + \sum a_i J_i, \quad (3.28)$$

где a_0 , a_1 , a_i – коэффициенты (табл. 3.3); J_i – количество связей i – го типа в молекуле вещества; $t_{\text{кип}}$ – температура кипения вещества.

Таблица 3.3

Коэффициенты уравнения (3.28)

Вид связи	a_i	
	$t_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$
C - C	-0,909	-1,158
C = C	-2,66	-4,64
C - H	-0,009	+0,57
C - O	+0,110	+1,267
C ... C (аромат.)	-0,733	-0,767
C - N	-2,14	+0,096
N - H	+6,53	+6,152
O - H	+19,75	+17,8
C = O	+5,57	+5,58
Для $t_{\text{н}}$	$a_0 = -62,40^\circ\text{C}$	$a_1 = 0,655$
Для $t_{\text{в}}$	$a_0 = -41,43^\circ\text{C}$	$a_1 = 0,723$

В случае принадлежности горючей жидкости к органическим веществам определенного гомологического ряда $t_{\text{н(в)}}$ можно определить через температуру кипения этого вещества с учетом поправочных коэффициентов (k , l), выбираемых из справочных данных или определяемых аппроксимацией известных значений температур кипения ближайших аналогов в гомологическом ряду:

$$t_{\text{н(в)}} = k \cdot t_{\text{кип}} - l. \quad (3.29)$$

На практике часто используют эмпирические формулы расчета безопасных температурных пределов распространения пламени:

$$t_{\text{н, без}} = 0,9 (t_{\text{н}} - K_{\text{без}}), \quad (3.30)$$

$$t_{в, без} = 1,1 (t_{в} - K_{без}), \quad (3.31)$$

где $K_{без}$ – коэффициент безопасности: для индивидуальных жидких веществ и нефтепродуктов $10,5^{\circ}\text{C}$; для технических продуктов и реакционных жидких смесей 14°C .

Рабочие температуры эксплуатации жидких горючих веществ должны быть или ниже значения $t_{н, без}$ или выше значения $t_{в, без}$ для гарантирования безопасных условий реализации технологических процессов. Для технологических целей редко применяют чистые индивидуальные горючие жидкости, чаще используют смеси. Для бинарных смесей температурные пределы ($t_{н(в),бин}$) определяют по аппроксимационной формуле:

$$t_{н(в),бин} = t_{н(в)A} - (t_{н(в)A} - t_{н(в)B}) \cdot (g_{в})^{1/3}, \quad (3.32)$$

где $g_{в}$ – массовая доля компонента смеси (В) с меньшим температурным пределом распространения пламени; $t_{н(в)A}$, $t_{н(в)B}$ – нижний или верхний температурные пределы компонентов смеси А и В.

Зажигание горючих жидкостей при испарении в открытое пространство отличается от зажигания таких же жидкостей, находящихся в закрытом объеме. Концентрация паров жидкости в закрытом объеме близка давлению насыщенных паров, а на открытом пространстве – распределение концентрации изменяется в зависимости от нахождения точки замера на определенной высоте над поверхностью жидкости («зеркалом»). Чем выше точка замера, тем концентрация паров жидкости ниже (рис. 3.6).

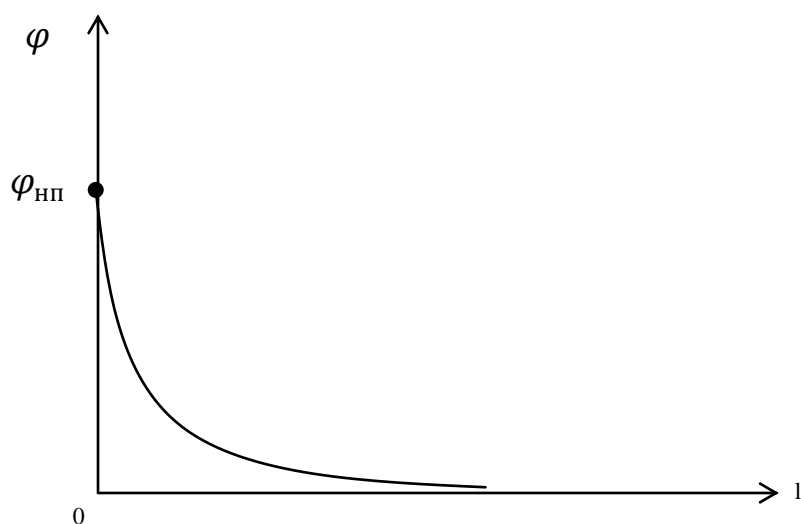


Рис. 3.6. Распределение паров горючей жидкости в зависимости от высоты (l) над ее поверхностью.

Фактическая концентрация паров определяется количеством испарившейся жидкости в единице объема, а масса пара за время испарения паров с интенсивностью $J_{\text{исп}}$ в открытое пространство можно определить по уравнению:

$$m_{\text{пар}} = J_{\text{исп}} \cdot S_{\text{исп}} \cdot \tau_{\text{исп}}, \quad (3.33)$$

где $S_{\text{исп}}$ – открытая площадь испарения, $\tau_{\text{исп}}$ – время испарения. Для определения площади разлива ($S_{\text{исп}}$) горючей жидкости, с которой происходит испарение, можно использовать соотношение:

$$S_{\text{исп}} = \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot h_{\text{ж}}}, \quad (3.34)$$

где $m_{\text{ж}}$ – масса разлитой жидкости; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости при условиях разлива; $h_{\text{ж}}$ – высота слоя разлитой жидкости.

Интенсивность испарения можно оценить по уравнению:

$$J_{\text{исп}} = P_{\text{нп}} \cdot \mu \cdot (0,734 + 1,637 \cdot V_{\text{в}}) \cdot 10^{-6}, \text{ кг / (м}^2 \cdot \text{с)}, \quad (3.35)$$

где μ – молярная масса вещества горючей жидкости; $P_{\text{нп}}$ – давление насыщенных паров (кПа); $V_{\text{в}}$ – скорость ветра над поверхностью жидкости (м / с).

В случае открытого пространства часть паров горючей жидкости безвозвратно диффундирует, что определяет при равенстве температур меньшую концентрацию ненасыщенных паров, чем насыщенных паров (при ограниченном объеме). Поэтому для достижения нижней концентрационной границы распространения пламени для ненасыщенных паров, температура жидкости должна быть больше для компенсации безвозвратных потерь и увеличения интенсивности испарения (рис. 3.7). Если концентрация паров над поверхностью жидкости достигла или выше нижнего предела распространения пламени и, если воздействовать на них источником воспламенения, то пары вспыхнут.

Вспышкой принято называть быстрое загорание газопаровоздушных смесей над поверхностью горючих жидкостей, которое сопровождается кратковременным видимым излучением, но стойкого горения не устанавливается из – за недостаточной скорости испарения по сравнению со скоростью сгорания паров.

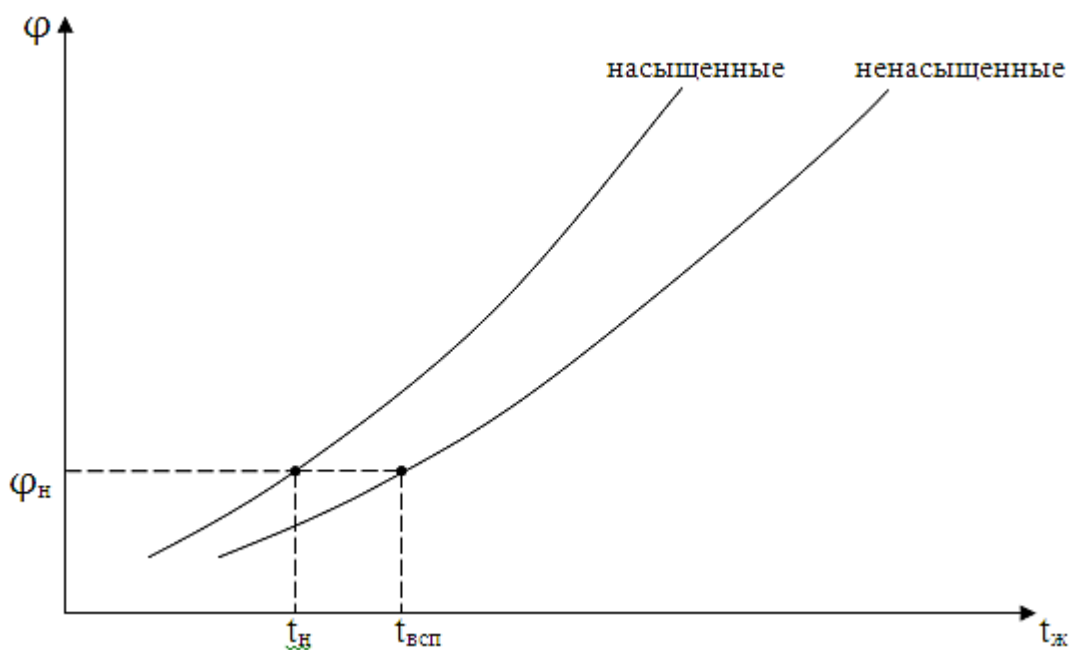


Рис. 3.7. Зависимость концентрации паров от температуры горючей жидкости.

Температура вспышки ($t_{всп}$) – минимальная температура горючей жидкости, при которой над ее поверхностью образуется газовая фаза (пары), способные вспыхивать в воздухе от кратковременного влияния источника воспламенения, но стойкого горения при этом не возникает. Как и в случае с чисто газовыми смесями предельные концентрационные значения для паров жидкости определяются:

$$\varphi_n = 100 / [4,76(N-1)+1], \% \text{ или } \varphi_n = M \cdot 10^3 / [4,76 (N-1) \cdot V_t], \text{ г/м}^3, \quad (3.36)$$

$$\varphi_b = 4 \cdot 100 / [4,76N + 4], \% \text{ или } \varphi_b = 4M \cdot 10^3 / [(4,76 N+4) \cdot V_t], \text{ г/м}^3, \quad (3.37)$$

где N – количество атомов кислорода, необходимое для сгорания одной молекулы вещества горючей жидкости; V_t – объем 1 моля паров горючей жидкости при температуре t , м³.

Температура вспышки принята в качестве идентификационного признака деления всех жидкостей на горючие жидкости (ГЖ) и легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ). У ГЖ $t_{всп} > 61^\circ\text{C}$, а у ЛВЖ $\leq 61^\circ\text{C}$. Легковоспламеняющиеся жидкости с $t_{всп} \leq 28^\circ\text{C}$ относят к особоопасным жидкостям.

Различают также температуру загорания ($t_{заг}$) – наименьшая температура горючей жидкости, при которой пары от источника воспламенения не только вспыхивают, но и продолжают стационарное горение. Чем ниже $t_{всп}$ горючих жидкостей, тем менее она отличима по значению от $t_{заг}$. Для ЛВЖ разница $t_{заг} - t_{всп}$ составляет $1 \div 5^\circ\text{C}$, а для ГЖ может достигать до 35°C .

На практике разработаны методы экспериментального определения $t_{всп}$, но из-за существенной зависимости значения $t_{всп}$ от условий проведения опытов имеются погрешности и допускается расчетное определение этого показателя. Для индивидуальных жидких веществ часто применяют метод расчета по формуле Эллея:

$$t_{всп} = t_{кип} - 18 \cdot \sqrt{K_r}, \quad (3.38)$$

где $t_{кип}$ – температура кипения вещества горючей жидкости; K_r – коэффициент горючести, определяемый:

$$K_r = 4C + H + 4S + N - 2O - 2Cl - 3F - 5Br, \quad (3.39)$$

где символами химических элементов обозначено количество атомов данного вида в молекуле вещества горючей жидкости.

Температура вспышки, как и температура кипения индивидуальных веществ, зависит от их молекулярной массы, что делает возможным (в пределах одного гомологического ряда органических веществ одного вида и смесей нефтепродуктов) применение аппроксимационного уравнения:

$$t_{всп} = a + b \cdot t_{кип}, \quad (3.40)$$

где a , b – константы гомологического ряда органических веществ.

Для жидких веществ с известной структурой $t_{всп}$ может быть определена по формуле, аналогичной (3.28), но коэффициент a_0 принимают равным 73,14 °С. а коэффициент $a_1 = 0,659$.

При смешивании горючей и негорючей взаиморастворяющихся жидкостей $t_{всп}$ смеси будет всегда выше, чем индивидуально для горючего компонента этой смеси. Для смесей двух горючих жидкостей, не образующих азеотропных смесей, $t_{всп}$ находится между соответствующими значениями $t_{всп}$ для индивидуальных компонентов. В азеотропных смесях $t_{всп}$ может быть, как выше, так и ниже температур вспышки индивидуальных компонентов. Особенно опасными могут оказаться азеотропные смеси ЛВЖ с ГЖ, в некоторых из них отмечается резкое уменьшение $t_{всп}$ даже по сравнению с $t_{всп}$ ЛВЖ.

Горение жидких смесей горючих веществ приводит к изменению их концентрации в связи с неодинаковой скоростью испарения индивидуальных компонентов. К подобным ситуациям применимы выводы из I закона Д.П. Коновалова: жидкая смесь обогащается тем компонентом, прибавление которого к жидкости понижает давление пара над ее поверхностью (или повышает $t_{кип}$). В этом причина самозатухания некоторых смесей ЛВЖ с ГЖ, содержащими воду. По мере горения происходит обогащение смеси водой, возрастает удельный вес горячей смеси, в определенный момент достигается

флегматизирующая концентрация воды и горение прекращается несмотря на то, что не вся горючая смесь выгорела. В случае превышения температуры кипения смеси над температурой кипения воды наблюдается радикально противоположный эффект – смесь выгорает полностью (например, смесь уксусной кислоты с водой).

Различия в свойствах горючих жидкостей и количестве передаваемого им тепла из зоны горения определяют разную скорость их выгорания. При ламинарном режиме горения скорость выгорания жидкости определяется количеством тепла q , которое получает жидкость от пламени в единицу времени. Соответственно, это тепло складывается из тепла, передаваемого теплопроводностью от газа, находящегося между жидкостью и пламенем, а также тепла, излучаемого пламенем и тепла, передаваемого стенками сосуда. Пренебрегая потерями тепла в окружающую среду можно записать балансовое уравнение:

$$q = \pi R^2 \cdot \rho \cdot l \cdot q_0, \quad (3.41)$$

где R – радиус сосуда с жидкостью; l – линейная скорость выгорания (высота слоя, выгорающая в единицу времени); ρ – плотность жидкости; q_0 – количество тепла, необходимое для нагрева и испарения единицы массы жидкости.

Из (3.41) можно вывести значение l , которое зависит от R и позволяет установить зависимость изменения скорости выгорания в сосудах разного диаметра. Зависит скорость выгорания ГЖ и от ее уровня в сосуде, т.к. увеличивается (с уменьшением диаметра сосуда) расстояние между пламенем и поверхностью жидкости, что делает возможным понижение ее температуры ниже t_n .

Скорость ветра в определенном интервале значений повышает скорость выгорания ГЖ, т.к. повышается полнота сгорания и температура горения. Однако, при больших скоростях ветра пламя может срываться из – за превышения этой скоростью скорости горения. В частности, при горении

технического керосина в резервуаре диаметром 3 м пламя гаснет при скорости ветра 22 м/с.

3.4. Вскипание и выбросы при горении жидкостей

При горении жидкостей тепло от реакционной зоны передается не только в газовую фазу, но и в саму жидкость, в стенки резервуара (если горение происходит на открытом пространстве). Прогрев жидкости при ее горении может осуществляться различными способами, что определяет отсутствие единого механизма и различие в распределении температур в разных точках, слоях, объемах жидкости. Из практических данных известно, что горение трансформаторного масла, керосина и дизельного топлива в резервуарах обеспечивает перенос тепла с поверхности в глубину путем конвекции (ламинарной в случаях резервуаров большого диаметра) и теплопроводностью. Скорость прогрева значительна лишь в начальный период горения, а глубина прогретых слоев ограничена. Температура жидкости у стенок резервуара выше, чем в центре за счет дополнительного вклада в тепловой поток тепла от стенок. Величина прогретого слоя остается условно постоянной и мало изменяется по мере выгорания жидкости, что называют распределением температур первого типа. На глубине z от поверхности жидкости температуру можно оценить по уравнению:

$$T = T_0 + (T_{\text{п}} - T_0) \cdot e^{-kz}, \quad (3.42)$$

где T_0 , $T_{\text{п}}$ – начальная температура жидкости и температура поверхности при горении; k – коэффициент, зависящий от типа жидкости и характеризующий быстроту изменений температуры.

Бензин и нефть имеют другой тип распределения температуры, по мере их горения возникает прогретый слой, толщина которого монотонно увеличивается со временем, а температура в различных точках слоя примерно одинакова и близка температуре поверхности горячей жидкости. Такой слой получил название гомотермический, ниже его температура горячей жидкости

очень быстро снижается почти до начальной. Толщина гомотермического слоя(\mathcal{E}) изменяется по уравнению:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 (1 - e^{-\mu\tau}), \quad (3.43)$$

где \mathcal{E}_0 – предельная толщина прогретого слоя; τ – время от начала формирования слоя; μ – коэффициент.

Подобный тип прогрева имеют масла и мазут с высоким содержанием в них влаги. Объяснением полагают наличие сильного конвективного движения из – за нагрева стенок резервуара, особенно, большего диаметра. Вблизи разогретых стенок температура ГЖ может превышать температуру кипения жидкости, резко понижается растворимость в ГЖ газов, что обуславливает образование пузырьков пара и кипение у стенок резервуара из – за их поднятия к поверхности. Соответственно, усиливается перемешивание и происходит более быстро прогрев жидкости. Тип прогрева ГЖ может изменяться во время горения, т.к. скорость прогрева зависит от многих внешних факторов, наиболее значительно ускоряется прогрев при ветре до 10 – 15 м/с из – за повышения температуры пламени.

Под вскипанием понимают переход в парогазообразное состояние значительного количества микрокапелек воды, эмульгированной или растворенной в ГЖ, что сопровождается образованием на поверхности горячей жидкости пены и ее переливом за пределы резервуара. Вскипание нефти и мазута возможно только при определенном содержании в них влаги ($\approx 4\%$ и $0,6\%$, соответственно). Если содержание влаги меньше, но близко к указанному, то вскипания может не происходить, но на определенной глубине ГЖ будет (в отсутствие центров парообразования) накапливаться и перегреваться выше температуры кипения вода. Выброс горючей жидкости из резервуара вызывается взрывным вскипанием воды под слоем нефтепродукта. Выбросы наблюдались на практике тогда, когда на дне резервуара имелась, так называемая, водяная подушка (слой отстоявшейся воды). Зафиксированы случаи, когда в результате взрывного вскипания происходит выброс сотен тонн

нефтепродуктов – одним взлетом. При этом высота слоя нефтепродукта бывает малой, а вязкость – значительна. Толщина водяной подушки не оказывала влияние на мощность выброса.

В основе и вскипания и выбросов при горении жидкостей лежат физико – химические закономерности микроликвационного разделения многокомпонентных смесей. В смесях веществ, ограничено растворимых друг в друге, при изменении внешних параметров (давление, температура) может наблюдаться разделение ранее однородного по фазовому составу раствора на две фазы, отличающиеся по составу от состава индивидуальных компонентов раствора. Теория ликвационных процессов в различных многокомпонентных физико – химических системах в настоящее время обобщается специалистами различных областей знаний.

3.5. Особенности взрывного горения паровоздушных смесей

На открытом пространстве горючие жидкости претерпевают постоянное испарение. Если температура жидкости будет меньше температуры ее вспышки, то концентрация пара не достигает нижнего концентрационного предела распространения пламени и зажечь ее можно только в случае, если источник зажигания прогреет ее до температуры вспышки. В реальных ситуациях (аварийный разлив жидкости в технологических процессах, например) температура жидкости может быть больше температуры ее вспышки. В таком случае радиус зоны загазованности ($R_{заг}$), где концентрация паров выше нижнего концентрационного предела распространения пламени, можно определить по уравнению:

$$R_{заг} = 3,15 \cdot (\tau_{исп} / 60)^{0,5} (P_{пар} / \varphi_n)^{0,8} \cdot [m_{пар} / (\rho_{пар} \cdot P_{пар})]^{0,33}, \text{ м}, \quad (3.44)$$

где $P_{пар}$ – давление насыщенного пара при данной температуре ГЖ [кПа]; φ_n – нижний концентрационный предел распространения пламени [%]; $m_{пар}$ – масса пара, которая образовалась за время испарения $\tau_{исп}$, не превышающее 60 минут [кг]; $\rho_{пар}$ – плотность пара при данной температуре [кг/м³].

На внешней границе зоны загазованности в выше отмечаемом случае будет присутствовать переходной слой паровоздушной смеси с концентрациями от нижнего до верхнего концентрационных пределов распространения пламени. Если в этом переходном слое окажется источник воспламенения, то возникнет горение, протекающее во взрывном (кинетическом) режиме. При этом сгорает не вся масса образовавшихся паров, а лишь часть испарившегося вещества горючей жидкости – приведенная масса пара ($m_{пр}$):

$$m_{пр} = m \cdot Z, \quad (3.45)$$

где z – коэффициент участия паров во взрыве.

Коэффициент z установлен эмпирически:

1. для открытого пространства $Z = 0,1$;
2. для изолированных объемов:

- водорода $Z = 1,0$;
- горючих газов (кроме H_2) $Z = 0,5$;
- паров ЛВЖ и ГЖ $Z = 0,3$.

Мощность взрывного горения паровоздушных смесей традиционно оценивают по сравнению с взрывом тротила - тринитротолуолом. Расчет тротилового эквивалента ($W_{тнт}$) осуществляется по формуле:

$$W_{тнт} = 0,45 \cdot (Q_n / Q_{тнт}) \cdot m_{пр}, \text{ кг}, \quad (3.46)$$

где $0,45$ – коэффициент учета доли энергии, затрачиваемой на образование ударной волны во время взрыва паровоздушной смеси и тринитротолуола; Q_n – массовая низшая теплота сгорания вещества горючей жидкости, кДж/кг; $m_{пр}$ – приведенная масса пара, кг; $Q_{тнт}$ – удельная энергия взрыва тринитротолуола (4520 кДж/кг).

Взрывное развитие горения паровоздушных смесей создает зону повышенного давления, формируется ударная волна. Если предварительно определен тротильный эквивалент, то можно рассчитать избыточное давление во взрывной волне по формуле:

$$\Delta P = P_0 (0,8 \cdot W_{\text{ТНТ}}^{0,33} / r + 3 \cdot W_{\text{ТНТ}}^{0,66} / r^2 + 5 \cdot W_{\text{ТНТ}} / r^3), \text{ кПа}, \quad (3.47)$$

где P_0 – атмосферное давление, кПа; r – расстояние от центра взрыва (паровоздушного облака), м.

Значение избыточного давления во взрывной волне является важнейшим параметром, позволяющим оценить деструктивные последствия взрыва и рассчитать радиус условных зон поражения (R_n):

$$R_n = K_1 \cdot R_0 = K_1 \cdot (W_{\text{ТНТ}})^{1/3} / [1 + (3180 / W_{\text{ТНТ}})^2]^{1/6}, \text{ м}, \quad (3.48)$$

где K_1 – безразмерный коэффициент уровня влияния взрыва (табл. 3.4);

R_0 – радиус условно безопасной зоны, м.

Таблица 3.4

Избыточное давление во фронте ударной волны и её последствия с учетом коэффициента влияния K_1

ΔP , кПа	K_1	Возможные последствия
100	3,8	Полное разрушение строений, поражение легких, разрывы барабанных перепонок.
70	5,6	Разрушение капитальных стен до 75%
28	9,6	Сильное повреждение несущих конструкций, тяжелые травмы людей при обрушениях.
14	28,0	Слабые повреждения, расчленения узлов крепления конструкций, разрывы ограждающих конструкций.
2	56,0	Повреждения оконных стекол до 10%, легкой кровли.

Особенностью взрывного горения паровоздушных смесей является и то, что внутри облака из них концентрация пара может превышать верхний концентрационный предел распространения пламени. Часто этому способствует сжатие и повышение степени концентрации паров при формировании ударной волны. В таких случаях во взрывном, кинетическом режиме сгорает только внешний слой паровоздушного облака, а во внутренней части – развивается горение в диффузионном режиме, с образованием огненной сферы. Биологические объекты в зоне огненной сферы получают смертельные ожоги,

природные и искусственные горючие материалы практически мгновенно воспламеняются. Диаметр огненной сферы (D_{oc}) можно оценить по установленному тротиловому эквиваленту массы (M_{THT}):

$$D_{oc} = 55 \cdot M_{THT}^{0,375}, \text{ м}, \quad (3.49)$$

где $M_{THT} = (1 - Z) \cdot m_{пр}$ — массовая доля горючего вещества, эквивалентная тротилу, т.

Процесс горения паров в огненной сфере развивается в диффузионном режиме, но происходит быстро и время жизни огненной сферы определяют по уравнению (t_{oc}):

$$\tau_{oc} = 3,8 \cdot M_{THT}^{1/3}, \text{ с}. \quad (3.50)$$

Чем больше D_{oc} и время её жизни, тем выше степень теплового излучения, соответственно, образование ожогов у биологических объектов. У человека открытые участки кожи получают ожоги при плотности теплового потока выше $1,4 \text{ Вт/м}^2$, а расстояние ($R_{обл}$), на котором он может их получить в зависимости от D_{oc} и безразмерного коэффициента влияния K_2 (табл. 3.5) определяется по формуле:

$$R_{обл} = 0,5 \cdot K_2 \cdot D_{oc}, \text{ м}. \quad (3.51)$$

Таблица 3.5

Влияние теплового облучения от огненной сферы на человека

K_2	Характер поражения
2,3	50% смертельных последствий
3,04	1% смертельных последствий
5,5	образование пузырей на коже

Определенные аналогии существуют между горением огненной сферы и факелами при зажигании фонтанирующих газовых и жидких горючих веществ.

Фонтанирование является частым последствием аварий и выброс горючих веществ происходит со скоростью, близкой иногда к скорости звука. При таких скоростях горение происходит в турбулентном режиме, а по высоте фонтана

МОЖНО ВЫДЕЛИТЬ ЗОНЫ:

1. Зона отрыва пламени – от места истечения (устья) до видимой зоны горения пламени.
2. Зона воспламенения, где происходит зажигание и горение фонтана. В этой зоне газообразные и жидкие горючие вещества полностью сгорают, так как воздух не может еще проникнуть в эту зону.
3. Зона горения – от верхнего края зоны воспламенения до верхней видимой части факела.

Турбуленция в потоке фонтана «размывает» контуры зон, обуславливает их пульсацию, изменения размеров и условность самих зон.

Высота фонтана (H_{ϕ} , м) в меньшей мере зависит от диаметра устья и в значительной мере определяется расходом горючего вещества в единицу времени (дебетом скважины (g_{ϕ} , млн.м³/сутки)):

$$H_{\phi} = 23 \cdot (g_{\phi})^{0,4}, \text{ м.} \quad (3.52)$$

Часто применяют упрощённую формулу:

$$H_{\phi} = 20 \cdot \sqrt{g_{\phi}}, \text{ м.} \quad (3.53)$$

В газодобывающих отраслях промышленности по высоте факела фонтана устанавливают дебет скважины:

$$g_{\phi} = 0,0025 \cdot H_{\phi}^2, \text{ млн} \cdot \text{ м}^3/\text{сутки.} \quad (3.54)$$

Различия коэффициентов в формулах (3.53) и (3.54) относят на потери и не учитываемый диаметр устья. В отличие от газовых фонтанов горение нефтяных фонтанов менее полное - успевают сгореть в воздухе только попутные газы и легкие фракции углеводородов, а более тяжелые фракции нефтепродуктов выпадают вокруг устья и продолжают гореть и растекаться на поверхности.

Горение фонтанов представляет значительную опасность за счет теплового излучения факела (Q_{ϕ}):

$$Q_{\phi} = 11,57 \cdot \eta \cdot Q_{\text{н}} \cdot g_{\phi}, \text{ кДж/с,} \quad (3.55)$$

где η - коэффициент полноты сгорания; $Q_{\text{н}}$ - низшая объемная теплота сгорания газообразного вещества в факеле, кДж/м³.

Плотность теплового потока является основным показателем, определяющим безопасные условия работы людей (критическая плотность теплового потока ($q_{кр}$) – до 1 кВт/м² и до 4,2 кВт/м² при наличии огнезащитного костюма) и техники ($q_{кр} \leq 12$ кВт/м²). По значению $q_{кр}$ рассчитываются соответствующие безопасные расстояния (R) до центра факела:

$$R = (f \cdot Q_{\phi} / 4 \pi q_{кр})^{1/2}, \text{ м}, \quad (3.56)$$

где f – коэффициент излучения факела фонтана индивидуального горючего вещества:

$$f = 0,05 \cdot \mu^{1/2}, \quad (3.57)$$

где μ – молярная масса вещества (кг/кмоль).

В случае, если фонтанирует не индивидуальное вещество, а смесь веществ, рассчитывают молярную массу смеси ($\mu_{см}$) с учетом аддитивного вклада каждого компонента:

$$\mu_{см} = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \mu_i, \text{ кг}, \quad (3.58)$$

где μ_i, r_i – молярная масса и доля каждого i -го компонента смеси.

Рассчитанное по (3.56) значение R определяет безопасное расстояние ($L_{без}$) людей и техники от устья фонтана. Расчет $L_{без}$ выполняют по теореме Пифагора:

$$L_{без} = (R^2 - (h + 0,5H_{\phi})^2)^{1/2}, \text{ м}. \quad (3.59)$$

где h – высота зоны отрыва факела от устья, м;

$h + 0,5H_{\phi}$ – высота от устья фонтана до центра факела, м.

3.6. Ультрадисперсные материалы и особенности горения аэрозолей и аэрогелей

Консолидированные материалы, т.е. не имеющие частей, отличаются по свойствам от материалов такого же химического состава, но находящиеся в дисперсном состоянии. Отдельные части, кусочки материала слагают дисперсную систему, в которой можно выделить дисперсионную среду и дисперсную фазу. Дисперсной фазой являются частички материала, имеющие

границы раздела друг с другом и распределенные в определенного вида среде (вода, воздух, масло, твердые материалы, вакуум и т.д.). В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды системы классифицируют на разные виды: эмульсии («жидкое – жидкое»), пены («жидкое – газ»), дисперсии («твердое – газ»), композиты («твердое – твердое») и др.

Основные отличительные особенности дисперсных материалов обусловлены границами раздела частиц со средой, в которой они располагаются. Деление консолидированного материала на отдельные кусочки, всегда связано с разрывом химических связей, что определяет наличие на границе раздела нереализованных связей и повышенную структурную неупорядоченность поверхности частиц. Размер частиц является также классификационным признаком дисперсных систем, так как при определенном размере вклад поверхностной энергии в общую внутреннюю энергию частицы становится больше вклада от энергии в объеме материала частицы. Коллоидная степень дисперсности обычно считается меньше 10 мкм, а материалы с таким размером частиц называют ультрадисперсными. Сейчас активно развиваются различные технологии, где определяющий размер частиц – меньше 0,1 мкм, а материалы называют наноматериалами.

Ультрадисперсные материалы и, особенно, наноразмерные, представляют существенно большую огнеопасность, чем такие же материалы, но находящиеся в плотно - компактном, консолидированном состоянии. Характерный пример - пыль, которая относится к дисперсным системам и состоит из твердой дисперсионной фазы, распределенной в газовой среде. Наиболее важные и определяющие огнеопасность свойства пыли - дисперсность, химическая активность твердого вещества, адсорбционная способность и склонность к электризации. В зависимости от характера распределения частичек пыли в дисперсионной среде различают аэрозоли – частицы находятся во взвешенном состоянии, равномерно распределены в объеме дисперсной среды и имеют малое количество контактов друг с другом;

аэрогели – частицы пыли в осевшем состоянии, образующих слои из слипшихся частиц, конгломераты в виде пылевых комков и агрегированных скоплений. Аэрогели образуются в результате коагуляции, слипания отдельных частиц аэрогелей.

Характер горения аэрогелей близок к горению твердого вещества, из которого состоит дисперсная фаза пыли. Однако, из-за более развитой удельной поверхности (соотношение суммарной поверхности и объема дисперсной системы) термическое разложение и образование газовой фазы вещества происходит с более высокой скоростью, что обуславливает короткий период индукции зажигания, более значительную скорость распространения пламени и повышенную склонность к самовоспламенению. Отличительная черта аэрогеля – способность к переходу в аэрозоль под влиянием слабых энергетических воздействий (стряхивание, сдувание, растирание и др.), в том числе, в результате увеличения скорости распространения пламени по поверхности отложений пыли. В последнем случае волна горения обуславливает повышение давления перед фронтом пламени и образование воздушных конвекционных потоков. Эти потоки могут обуславливать завихрения пыли и переход горения в кинетический режим.

В толще аэрогеля частицы пыли удерживают много адсорбированного кислорода воздуха и в пылевых отложениях из-за процессов самоокисления возможно горение в режиме тления. Режим тления может обуславливать накопление в закрытых объемах продуктов термического разложения, способных гореть. Соответственно, возникают условия для развития горения не в диффузионном, а в кинетическом режиме: даже при встряхивании, завихрении тлеющего скопления пыли она может вспыхнуть из-за увеличения поступления воздуха и вызвать взрывное сгорание зависшей пыли.

Пыль может инициировать горение в силу своей способности к электризации. Электрическая емкость материалов зависит от величины их поверхности, а у пыли она очень значительная. Поэтому пыль может накапливать статические электрические заряды и в определенных условиях

давать искру при разряде. Этому способствуют адсорбированные на частицах пыли ионы и газовые молекулы, трение частиц друг о друга и о поверхность материала - подложки. На практике фиксируются случаи накопления очень значительных по величине зарядов статического электричества в пыли (дробильно – размольных аппаратах до 7-11 кВ; в потоках угольной дисперсной массы (до 15% составляют частицы с размером до 0,2 мм) при скорости до 3м/с электрический потенциал может достигать 7,5 кВ.).

Аэрозоли занимают промежуточное положение по своим свойствам между аэрогелем и гомогенной газовойдушной смесью. Сходство с газовойдушными смесями прежде всего в том, что горение большинства из них протекает со взрывом и аэрозоли можно характеризовать аналогичными параметрами: концентрационными пределами распространения пламени, минимальной энергией зажигания, минимальным давлением взрыва. Вместе с тем, есть ряд существенных отличий:

1. Аэрогель – гетерогенная система и это обуславливает более высокое значение энергии зажигания (~на два порядка), чем для газовойдушных смесей, что объясняется необходимостью обеспечить разложение твердой дисперсной фазы с выделением горючих газообразных продуктов.

2. Распространение горения на весь объем аэрозоля возможно только при определенной концентрации в диапазоне значений концентрационных пределов распространения пламени. В то же время аэрозоль агрегативно неустойчив, склонен к коагуляции и концентрация пыли в закрытом объеме постоянно уменьшается, сдвигается в область взрывобезопасных концентраций. Поэтому верхний концентрационный предел распространения пламени определять не имеет смысла, на практике пользуются для характеристики аэрозолей только нижним концентрационным пределом распространения пламени.

3. Распространение пламени в аэрозолях обеспечивается в основном не за счет теплопроводности, как в газовойдушных смесях, а путем прогрева лучистым потоком от фронта пламени. Необходимое условие – попадание холодных пылевых частиц в зону теплового влияния, значительного для

реализации подготовительных процессов горения. Соответственно, говорят об эстафетном механизме распространения горения.

4. Склонность к чередующимся, следующим друг за другом множественным взрывам. Первичное взрывное горение осуществляется при концентрации ультрадисперсных частиц в воздухе близкой нижнему концентрационному пределу распространения пламени вещества частиц. Это обуславливает повышение давления продуктов горения, а ударная волна диспергирует агрегированные частицы, что повышает концентрацию в локальных зонах и формирует условия для следующего этапа и кинетического горения аэрозоля, который интенсивнее первичного и обладает большей мощностью. Количество взрывов существенно зависит от объемов запыленного пространства, рельефа местности, наличия поверхностей отражения ударных волн, удельной поверхности и химической активности ультрадисперсного материала, содержания в них летучих компонентов, влажности, наличия ингибиторов, мощности источника зажигания.

Для удобства практической оценки безопасности учитывают: пыль в виде аэрозоля может гореть в кинетическом (взрывном) режиме и основным параметром является НКППП, а наличие пыли в виде аэрогеля может привести к самовоспламенению и самозагоранию, что более рационально характеризовать температурой самовоспламенения. Поэтому горючую пыль классифицируют на две группы (взрывоопасная и пожароопасная), в каждой из которых выделяют по два класса: 1. особовзрывоопасная пыль – НКППП ≤ 15 г / м³, 2. взрывоопасная пыль – НКППП от 16 до 65 г / м³, 3. особопожароопасная пыль с температурой самовоспламенения до 250°С, 4. пожароопасная пыль с температурой самовоспламенения выше 250 °С.

Отметим важную взаимосвязь степени дисперсности аэрозоля и адсорбционной способности его частиц. Уменьшение размеров частиц твердого вещества обуславливает повышение концентрации газа или газообразных паров на их поверхности. Стадия физической адсорбции может приводить к

выделению энергии до 35 кДж / моль поглощённого газа и инициирует химическую адсорбцию (выделение тепла до 840 кДж / моль адсорбтива), предшествующую и запускающую механизм основной химической реакции. Многие металлы (например, цинк, алюминий, магний) в консолидированном виде при нормальных условиях на воздухе не горят. Если их перевести в ультрадисперсное состояние, то физическая и химическая адсорбция способствует их разогреву и самовозгоранию. Эта важная особенность, наряду со склонностью к поэтапному взрывному горению, определяет их применение в современном термобарическом оружии, обеспечивающем объемно – детонационный эффект при разрыве снарядов. Основными компонентами снарядов подобного типа являются ультрадисперсные порошки легких металлов в смеси с жидким горючим (например, изопронитрат). Эти компоненты не восприимчивы к ударам и могут доставляться к месту артиллерийскими снарядами большего диаметра (до 220 мм), реактивными системами залпового огня «Смерч», «Буратино», «Солнцепек»). В ходе полета снаряда смесь механически перемешивается и после доставки к цели распыляется, образуя аэрозоль. Компоненты смеси сбалансированы по содержанию таким образом, чтобы обеспечить сравнительно небольшую скорость детонации с медленным затуханием ударной волны. Это обстоятельство способствует более масштабному распространению облака аэрозоля, оседающего в низменных местах и концентрирующегося по содержанию ультрадисперсных частиц в нижней части, а в верхней – газовой смеси на основе изопронитрата. Подрывной заряд замедленного действия запускает эстафетный, многократный механизм взрывного горения: в нижней части облака аэрозоля и образование огненной сферы в верхней. После объемной многократной детонации и выгорания (температура до 3000 °С) значительного количества кислорода воздуха появляется дополнительное действие – эффект «вакуумной бомбы», т.к. давление в центре горения резко уменьшается (до 150 мм.рт.ст.). Таким образом, биологические объекты в зоне действия подобного оружия

подвергаются действию не только высокой температуры и многократных ударных волн, но и резкому уменьшению давления, разрывающего барабанные перепонки, легкие и выдавливающие глаза.

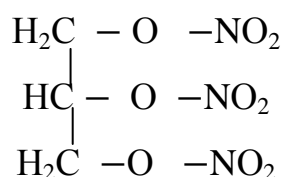
Ультрадисперсные металлы широко применяются не только в пиротехнике, но и в современном материаловедении лаков и красок, огнеупорных материалов и композиционной керамики. В частности, целый класс углеродсодержащих огнеупорных материалов применяет различные ультрадисперсные металлы и их комбинации для ингибирования реакций окисления графита. Повышенная склонность к окислению у таких металлов по сравнению с графитом определяет их реакционное взаимодействие с кислородом, продукты которого затрудняют доступ кислорода к защищаемым зернам графита и задерживают их выгорание до более значительных температур. Такие ультрадисперсные металлические порошки получили название антиоксидантных добавок. Существуют и другие области практического применения ультрадисперсных порошков.

3.7. Классификационные и структурные особенности взрывчатых веществ (ВВ)

Режимы горения одних и тех же веществ могут быть различными в зависимости от условий реализации реакции горения и химического строения исходных веществ. Поэтому вопрос о том, какие вещества способны к быстрому (взрывному) горению, а какие к медленному, - не вполне корректен. Например, тротил не взрывается при падении и даже при простреле нулей, т.к. для инициации взрыва нужна ударная волна достаточной силы. А иодистый азот взрывается от легкого касания, небольшого нагрева или даже от световой вспышки. Существуют исторические примеры, когда ошибочно полагали смесь аммиачной селитры и сернокислого аммония не способной к взрыву, что привело к трагическим последствиям. На немецком химическом заводе (г. Оппау, 1921 г.) выше названную смесь удобрений хранили на складе в свободнонасыпанном состоянии и она со временем слеживалась. При

необходимости отгрузки смесь дробили с помощью подрыва. Более 20 тысяч раз производили такие подрывы и лишь в одном случае сложились условия, при которых детонировала вся смесь и взорвался склад и весь завод. Этот пример показателен еще и потому, что прослеживается взаимосвязь: ударная волна при детонации подрывного заряда инициировала взрыв смеси, что поддержало ударную волну и дало возможность инициировать взрыв веществ на другой территории.

Индивидуальные химические соединения, которые могут гореть в кинетическом (взрывном) режиме, имеют в своем составе «внутренний» окислитель и «внутренний» восстановитель, что ранее уже рассматривалось. Структура молекул и энергия связей в их определяют способность к разложению, фактическому расщеплению молекулы ВВ на составные части. Так, структура и состав молекулы нитроглицерина предопределяет возможность ее легкого и быстрого разложения:

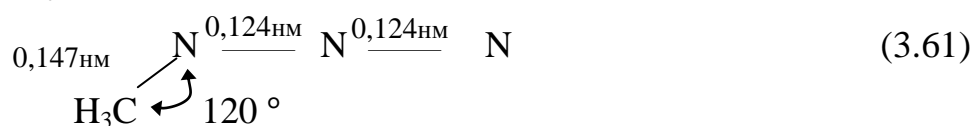


Вещества, которые легко разлагаются и обеспечивают высокую скорость ударной волны, относят к инициирующим ВВ. В практическом применении их роль видят в инициации зарядов «вторичных» ВВ, изготовлении небольших капсулей – детонаторов. Крупинки таких инициирующих ВВ как азид свинца или гремучая ртуть при размещении их на листе жести, нагреваемом для инициации, взрываются и пробивают в листе сквозные отверстия.

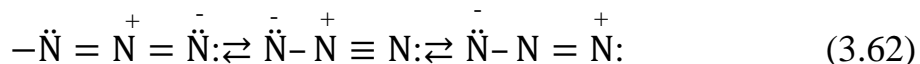
Гремучая ртуть ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) – фульминат ртути, характеризуется энтальпией реакции взрыва $\Delta H = 1,79$ кДж / кг. температурой вспышки $179 - 180^\circ\text{C}$, скоростью детонации (V) – $5,4$ км / с (в слегка подпрессованном состоянии при $\rho = 4,17$ г / см³). В сильно спрессованном состоянии теряет свойства инициирующего ВВ, как и большинство подобных веществ из – за «автокаскадного» механизма распространения ударной волны. Хранят под

слоем воды, энергично реагирует с алюминием, менее энергично – с медью. Образуется при взаимодействии этилового спирта с азотнокислой ртутью ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) в присутствии азотной кислоты.

Азид свинца ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) – относится к группе азидов (пернитриды), в структуре которых присутствует линейная группировка N_3 . У азидов связи носят преимущественно ионный тип и степень ионности возрастает при переходе от азидов тяжелых металлов (Pb , Ag , Tl) к 3-d металлам и далее к щелочноземельным и щелочным металлам. Линейный характер группировки N_3 показателен для молекулы метилазида:



Все азиды являются производными азотистоводородной кислоты HN_3 , а в их названиях предусматривается или приставка «ази-» или окончание «-азид». Электронное распределение плотности валентных электронов и зарядов характеризуется динамическими перестройками структур, в которых преобладают первые две:



Азид свинца имеет $\Delta H = 482$ кДж / моль, температуру вспышки 350°C . Среди азидов других металлов отметим $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ ($\Delta H = 14,2$ кДж / кг, $t_{\text{всп}} = 140 - 160^\circ\text{C}$) и $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ($\Delta H = 22,2$ кДж / кг, $t_{\text{всп}} = 220^\circ\text{C}$). Из азидов органических соединений имеют значение бензоилазид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C} - \text{O} - \text{N}_3$), азидобензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$), азидоацетальдегид ($\text{HC} - \text{O} - \text{CH}_2\text{N}_3$).

Кроме инициирующих ВВ выделяют «вторичные», называемые бризантными (в переводе с французского – дробящие) ВВ. Их основная функция – детонация после инициирования. По действию взрыва выделяют бризантное (местное) и фугасное (общее) действие. Бризантное действие определяется путем взрыва 20 г ВВ, размещаемого в центре базальтового блока (куб с ребром 150 мм) и помещаемого в стальную емкость. Соотношение массы раздробленных частиц определенных размеров (фракций) определяет

бризантность. Бризантное действие в значительной мере зависит от ρ и V_g , а фугасное от ΔH и объема продуктов горения ($V_{пр}$).

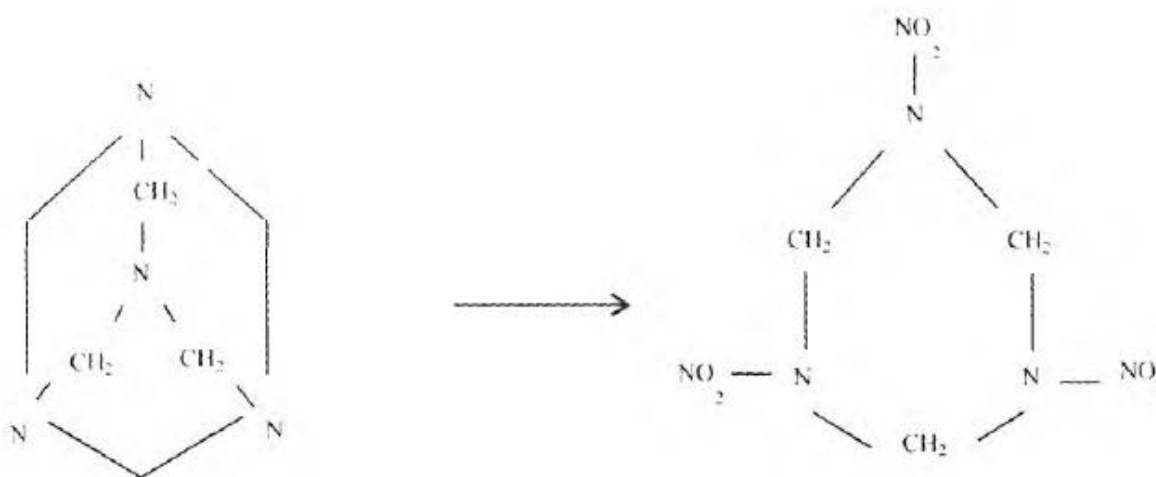
Бризантные ВВ могут быть индивидуальными химическими соединениями, смесями. Классификационным признаком является и агрегатное состояние ВВ. Отметим, что все бризантные ВВ включают 3 группы нитросоединений: O, C и N-содержащие. Кислородосодержащие нитросоединения менее термически стойкие, их температура вспышки 195 – 215°C, а энергия связи O – NO₂: 147 – 177 кДж / моль, в сравнение с C – NO₂ (218 – 239 кДж / моль) и N – NO₂ (179 – 197 кДж / моль). К представителям этой группы бризантных ВВ относится нитроглицерин, пироксилин (нитрат целлюлозы), нитраты спиртов, углеводов (диэтиленгликольнитрит, тетранитроэритрит «ТЭН»), которые входят в состав многих промышленных ВВ – динамитов, аммонитов, порохов, твердых ракетных топлив.

Среди группы C – содержащих нитросоединений наиболее важны ароматические полинитросоединения (тринитротолуол – тротил, тринитробензол). Они достаточно стойкие к нагреву и их можно плавить. Тротил начинает медленно разлагаться лишь выше 150°C, а некоторые представители этой группы мало чувствительны и к механическим воздействиям (гексанитробензол, гексил, триаминотринитробензол, тринитрорезорцин). Нитропарафины самостоятельно не используют в качестве бризантных ВВ из – за реакционной способности по отношению к металлам, но используют как окислитель в составах твердых ракетных топлив, как сырьевой компонент для получения других ВВ.

В группе N – содержащих нитросоединений (нитраминов) наиболее важны на практике: гексоген, диэтанолнитраминдинитрат «Дина», циклотетраметилтетранитрамин «октоген», тринитрофенилметилнитрамин «тетрил». Для них характерна достаточно высокая стойкость к нагреву, но высокая чувствительность к механическим воздействиям, что определяет

необходимость добавления к ним флегматизаторов (парафин, воск) и придает им пластифицирующие свойства.

Упомянутый гексоген (тринитротриазоциклогексан) образуется при нитровании дымящейся HNO_3 , в присутствии NH_4NO_3 и уксусного ангидрида гексаметиленetetрамина, более известного под фармакологическим названием уротропин (гексамин):



уротропин

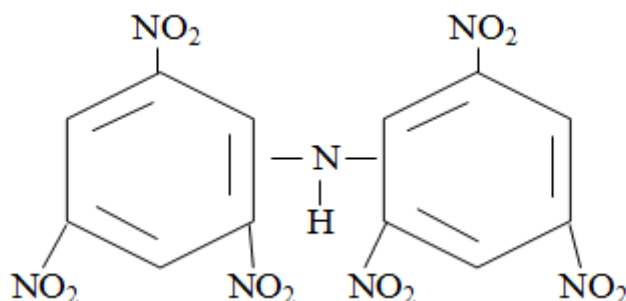
($\Delta H = 4220$ кДж/моль)

гексоген

($\Delta H = 5440$ кДж/кг)

Температура вспышки гексогена 230°C , $\rho = 1,816$ г / см^3 , $V_g = 8,36$ км / с ($\rho = 1,7$ г / см^3), $V_{\text{пр}} = 908$ л / кг.

По бризантному действию близок к гексогену гексил (гексанитродифениламин):



Температура вспышки гексила 245°C , $\rho = 1,780$ г / см^3 , $\Delta H = 4200$ кДж / кг, $V_g = 7,145$ км / с ($\rho = 1,6$ г / см^3), $V_{\text{пр}} = 675$ л / кг.

В состав смесевых бризантных ВВ могут входить, а могут и отсутствовать индивидуальные ВВ. В общем виде все смесевые твердые бризантные ВВ можно поделить на сплавы и механические смеси. Первые чаще получают на основе расплава тротила, в которой дополнительно вводят нитросоединения (динитронафталин, гексоген, тринитроксилол и др.). Механические смеси могут включать и сплавы и порошки металлов (Al– ВВ боеприпасов; NH_4NO_3 в смеси с нитросоединениями – амотолы; жидкие нитраты – нитроглицериновые ВВ; динамиты и др.). В смесевых ВВ всегда есть окислитель и горючее вещество и на практике путем модифицирования составов регулируют определенные характеристики. В частности, смеси хлоратов и перхлоратов с нитросоединениями оказываются очень чувствительными к ударам, что для одних условий применения может оказаться ценным свойством, а для других – нет. В некоторых ситуациях целесообразно использовать поглотители и адсорбенты, которые пропитывают жидким кислородом (например, для зарядов патронов) или другим компонентом для влияния на стериические и кинетические параметры химической реакции окисления. Подобный технологический подход выделяет смесевую группу ВВ – оксиликвиты. Их применение обосновано для твердых ракетных топлив.

В горнодобывающих отраслях промышленности распространено применение аммонитов, которые также относятся к смесевым бризантным ВВ и содержат в качестве окислителя азотнокислый аммоний (амиачная селитра) – NH_4NO_3 , а горючий компонент представлен чаще всего тринитротолуолом, динитронафталином. Если горючий компонент представлен торфом, древесной мукой, порошками металлов и маслами, то такие аммониты выделяют в группу динамонов. Сочетание NH_4NO_3 с тринитротолуолом называют амматолом, а в случае добавления к смеси металлического порошка (например, Al) для повышения теплоты сгорания и усиления фугасного действия, – аммоналом. Для аммонитов параметры взрыва характеризуются интервалами значений

$\Delta H = 1,3 - 6,0$ кДж / г, $V_g = 2 - 6$ км/с. В качестве сенсibilизаторов в них широко применяют нитроглицерин, пентаэритриттетранитрат, гексоген. Для повышения водостойкости часто применяют добавки в виде стеаратов Ca, Mg. При получении аммонитов не в виде порошковых смесей, а в форме гранул, - их название имеет приставку «гра-»: граммониты, граммонал, гранулиты (на основе динамонов) и др.

При необходимости проведения взрывных работ без закладки ВВ в шурф могут применяться жидкотекучие смесевые бризантные ВВ. Часто применяют смесь NH_4NO_3 с дизельным топливом. Промышленно выпускается акватол, представляющий собой дисперсию: тринитротолуол, NH_4NO_3 , NaNO_3 , Al, добавок – стабилизаторов и вода. Акватол можно подавать в скважины, разломы, трещины горных массивов по шлангам. Концентрированное состояние дисперсии акватола с $\rho = 1,4 - 1,6$ г / см³ позволяет обеспечить тепловую энергию взрыва до 5000 кДж / кг. Новые потребности человечества диктуют развитие новым технологиям и материалам, в т.ч. способным к детонации. С учетом необходимых параметров взрыва разрабатываются и новые ВВ, составы которых определяются на основе теории протекания реакций горения.

3.8. Контрольные вопросы

К разделу 3.1.

1. Охарактеризуйте процесс распространения пламени.
2. Поясните возможность проявления резонансных явления при распространении фронта пламени, возникновения ударной волны.
3. Как соотносятся наблюдаемая и нормальная скорости распространения пламени?
4. Каким образом изменяется температура, концентрация горючего вещества и скорость химического взаимодействия во фронте пламени в направлении его распространения?
5. По какой причине при взрыве продукты горения фактически не подвергаются тепловому расширению?

К разделу 3.2.

1. Поясните термины «нижний и верхний» концентрационные пределы воспламенения.
2. Определите положения областей безопасных концентраций, взрывоопасных концентраций, пожароопасных концентраций на концентрационной шкале горючего в смеси.
3. На каком принципе базируется флегматизация – как способ прекращения горения?
4. Каким соотношением теплоемкости и теплопроводности определяется эффективность газов флегматизаторов?
5. Имеются ли ограничения на универсальность применения флегматизаторов?
6. Почему недопустимо использовать CO₂ и N₂ в качестве флегматизаторов при горении металлов?
7. Поясните принцип пламегасительного эффекта при распространении пламени в трубах малого диаметра.

К разделу 3.3.

1. Как соотносятся температура кипения и самовоспламенения горючих жидкостей?
2. Чем лимитируется скорость горения жидкостей?
3. Сравните между собой скорости статического и динамического испарения горючей жидкости при одинаковой температуре.
4. Поясните термин „упругость насыщенных паров”.
5. Сопоставьте концентрационную и температурную шкалу распространения пламени.
6. Почему вспышка газовоздушных смесей над поверхностью горючих жидкостей может не сопровождаться установлением горения?
7. Дайте определение термину «температура вспышки».
8. Приведите классификацию горючих жидкостей в зависимости от температуры их вспышки по отношению к 61°C и 28 °C.
9. Дайте определение термину «температура загорания».

К разделу 3.4.

1. Охарактеризуйте температуры прогрева горючих жидкостей в резервуарах.
2. Поясните термин «гомותרмический слой» горючей жидкости в резервуаре.
3. Каким образом снижение растворимости газов в горючих жидкостях влияет на усиление их прогрева в резервуаре по мере повышения температуры?

4. Что понимают под вскипанием при горении жидкостей в резервуаре?
5. Что понимают под выбросом горючей жидкости при ее горении в резервуаре?

К разделу 3.5.

1. Определите понятие зоны загазованности при нахождении горючей жидкости на открытом пространстве.
2. В чем особенность переходного слоя на внешней границе зоны загазованности?
3. Что подразумевает понятие „приведенная масса пара” при воспламенении переходного слоя?
4. Как определяется тротиловый эквивалент?
5. Как рассчитывается избыточное давление во взрывной волне по тротиловому эквиваленту, в зависимости от расстояния до центра взрыва паровоздушного облака?
6. Какая концентрация паров может установиться внутри паровоздушного облака при взрывном горении переходного слоя?
7. Какая причина образования «огненной сферы» при воспламенении паровоздушной смеси?
8. Охарактеризуйте зоны горения фонтанирующих горючих веществ.
9. Какие плотности теплового потока являются критическими для открытых кожных покровов, для людей в огнезащитных костюмах, для специальных технических средств?

К разделу 3.6.

1. Почему дисперсность, химическая активность, адсорбционная способность и склонность к электризации определяют огнеопасные свойства пыли?
2. Что представляют собой аэрозоли и аэрогели?
3. Какая способность определяет сходство характера горения аэрогелей и твердых горючих веществ?
4. Дазагрегация аэрогелей может изменить характер горения?
5. Какие причины обуславливают горение в объеме аэрогеля в режиме тления и в чем опасность встряхиваний, завихрений при этом?
6. Почему аэрозоли по характеру горения занимают промежуточное положение между аэрогелем и гомогенной газовой смесью?
7. Поясните эстафетный механизм распространения горения в аэрозолях.
8. Почему горючую пыль классифицируют на взрывоопасную (двух классов: с нижним концентрационным пределом распространения пламени

менее 15 г/м³ и от 15 до 65 г/м³) и пожароопасную (двух классов: с температурой самовоспламенения до 250 °С и выше).

9. Поясните принцип объемно – детонационных эффектов при разрыве термобарометрических зарядов.

К разделу 3.7.

1. Какие вещества относят к инициирующим взрывчатым веществам?

2. К какому типу взрывчатых веществ и за счет каких химических особенностей относят нитроглицерин, гремучую ртуть, азид свинца?

3. Какая основная функция бризантных взрывчатых веществ?

4. Почему бризантные взрывчатые вещества характеризуют плотностью и скоростью ударной волны, а фугасные взрывчатые вещества – изменением энтальпии при взрыве и объемом продуктов горения?

5. Почему парафин, воск являются рациональными добавками к взрывчатым веществам группы нитроаминов?

6. Какая функция отводится порошкам металлов и сплавов в составе смесевых бризантных взрывчатых веществ?

7. С какой целью могут применяться поглотители, адсорбенты при изготовлении смесевых взрывчатых веществ, например, оксилитвитов?

8. В каких взрывных работах нашли применение жидкотекучие смесевые бризантные взрывчатые вещества?

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Блинов В.И. Диффузионное горение жидкостей / В.И. Блинов, Г.Н. Худяков. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – 208с.
2. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г.Демидов, В.А.Шандыба, П.П. Щеглов. –М.:Химия, 1981. – 279с.
3. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. шк., 1988. – 391с.
4. Дремин А.Н. Детонационные волны в конденсированных средах / А.Н. Дремин, С.Д. Савров, В.С. Трофимов, К.К. Шведов.– М.: Наука, 1970. – 329с.
5. Кондратьев В.Н. Химические процессы в газах / В.Н.Кондратьев, Е.Е. Никитин. – М.: Наука, 1981 –403с.
6. Ксандопуло Г.Н. Химия пламени. – М.: Химия, 1980. – 256с.
7. Льюис Б. Горение, пламя и взрывы в газах / Б. Льюис, Г. Эльбе. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1968 –410с.
8. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. – Л.: Энергоатомиздат, 1986 –312с.
9. Семенов Н.Н. Цепные реакции. – М.: Наука, 1986. – 363с.
- 10.Тарахно Е.В. Теория развития и прекращения горения / Е.В.Тарахно, К.В. Жерноклев, Д.Г. Тригубов, В.В. Коврегин. – Х.: НУ ЦЗУ, 2013. – 190с.
11. Франк – Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике – М.: Наука, 1967. – 298с.

Дополнительная

1. Дубовкин Н.Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1962 –288 с.
2. Зельдович Я.Б. Теория детонации / Я.Б. Зельдович, С.Д. Компанеец.– М.: Гостехиздат, 1955 – 194 с.
3. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли – М.: Химия, 1986. – 306 с.
4. Лабораторний практикум з курсу «Теорія розвитку та припинення горіння» /О.В. Тарахно, Н.В. Жернокльов, В.М. Баланюк. –Х.: АЦЗУ, 2004. – 196 с.
5. Мальцев В.М. Основные характеристики горения / В.М. Мальцев, М.И. Мальцев, Л.Я.Кашпоров. – М.: Химия, 1979. – 290 с.

6. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справочн. изд. / А.Н. Боратов, Е.Н. Иванов, А.Я. Корольченко и [др.]. – М.: Химия, 1987. – 272 с.
7. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и её применение. – М.: Наука, 1979. – 292 с.
8. Похил П.Ф. Методы исследования процессов горения и детонации / П.Ф. Похил, В.М. Мальцев, В.М. Зайцев. – М.: Наука, 1969. – 326 с.
9. Розловский А.Н. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. – М.: Химия, 1980. – 376 с.
10. Тарахно Е.В. Теория развития и прекращения горения / Е.В. Тарахно, К.В. Жерноклев, Д.Г. Тригубов, В.В. Коврегин. – Х.: НУ ЦЗУ, 2013. – 190 с.
11. Шароварников А.Ф. Примеры и задачи по курсу общей и специальной химии / А.Ф. Шароварников, А.М. Евтеев, А.В. Углов и [др.]. – М.: МИПБ МВД РФ, 1990. – 99 с.
12. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. – М.: Типография Мамонтова, 1905. – 88 с.

Учебное издание

Логвинков Сергей Михайлович

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Конспект лекций
для студентов по направлению подготовки – гражданская защита

Ответственный за издание *В.В. Березуцкий.*

Авторская редакция.

2016 г. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Гарнитура Таймс. Ум. друк. арк. 8.

Ул. Фрунзе, 21, г. Харьков-2, 61002