

**А. С. АНДРОСОВ, И. Р. БЕГИШЕВ,
Е. П. САЛЕЕВ**

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Москва 2007

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Академия Государственной противопожарной службы

А. С. АНДРОСОВ, И. Р. БЕГИШЕВ,
Е. П. САЛЕЕВ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

*Допущено Министерством Российской Федерации
по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий стихийных бедствий в качестве
учебного пособия для курсантов, студентов и слушателей
образовательных учреждений МЧС России*

Москва 2007

УДК 544
ББК 38.96
А66

Рецензенты:

Доктор технических наук
заместитель начальника ФГУ ВНИИПО России
С. Г. Цариченко

Кандидат технических наук
начальник отдела УГПН МЧС России
С. П. Воронов

Андросов А. С., Бегишев И. Р., Салеев Е. П.
А66 Теория горения и взрыва: Учеб. пособие. – М.: Академия ГПС
МЧС России, 2007. – 209 с.

ISBN

Учебное пособие предназначено для курсантов, слушателей и адъюнктов образовательных учреждений МЧС России пожарно-технического профиля.

УДК 544
ББК 38.96

ISBN

© Академия Государственной противопожарной
службы МЧС России, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Общие сведения о горении и взрыве	7
1.1. Химическая и физическая природа горения	7
1.2. Основные сведения о кинетике химических реакций	10
1.3. Механизм химического взаимодействия при горении	15
1.4. Классификация процессов горения. Виды и режимы горения	20
1.5. Горение на пожаре. Продукты неполного сгорания, дым. Излучение диффузионных пламен	26
1.6. Взрывные процессы. Типы взрывов	30
Глава 2. Материальный и тепловой балансы горения	33
2.1. Задачи анализа материального и теплового балансов горения	33
2.2. Материальный баланс горения	33
2.2.1. Уравнение материального баланса горения	33
2.2.2. Расчет теоретического количества окислительной среды для горения и продуктов горения	35
2.2.3. Материальный баланс горения в воздухе и расчет теоретического количества воздуха для горения и продуктов горения	38
2.2.4. Расход окислительной среды (воздуха) в процессе горения	48
2.3. Тепловой баланс процесса горения	50
2.3.1. Термохимия процесса горения. Теплота сгорания	50
2.3.2. Расчет теплоты сгорания вещества. Теплота взрыва	52
2.3.3. Расчет температуры горения и взрыва	54
Глава 3. Пожаровзрывоопасные парогазовоздушные смеси	57
3.1. Природа концентрационных пределов при горении	57
3.2. Анализ влияния различных факторов на концентрационные пределы распространения пламени	59
3.2.1. Влияние флегматизаторов (нейтральных газов и химически активных ингибиторов)	60
3.2.2. Влияние давления	63
3.2.3. Влияние энергии источника зажигания	64
3.2.4. Влияние начальной температуры	65
3.3. Экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени	66
3.4. Расчетные методы оценки концентрационных пределов распространения пламени	66
3.5. Испарение жидкостей	70
3.6. Температурные пределы распространения пламени	75
3.7. Температуры вспышки и воспламенения	77
3.8. Образование парогазовоздушных смесей над поверхностью твердых материалов	79
3.9. Экспериментальные и расчетные методы определения температурных показателей пожарной опасности	80

Глава 4. Возникновение горения.....	82
4.1. Самовоспламенение	83
4.1.1. Теория теплового взрыва (теплового самовоспламенения)	83
4.1.2. Понятие о цепном взрыве	90
4.1.3. Зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов.....	93
4.1.4. Экспериментальные методы определения температуры самовоспламенения.....	101
4.2. Самовозгорание	104
4.2.1. Отличительные особенности самовозгорания.....	104
4.2.2. Вещества и материалы, склонные к самовозгоранию.....	105
4.2.3. Экспериментальное определение условий теплового самовозгорания	109
4.3. Вынужденное воспламенение (зажигание) горючих газовых смесей.....	110
4.3.1. Зажигание нагретым телом.....	110
4.3.2. Зажигание электрической искрой	115
4.3.3. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от различных факторов	118
4.3.4. Особенности зажигания аэродисперсных горючих систем.....	121
Глава 5. Горение предварительно перемешанных парогазовых смесей.....	124
5.1. Виды и режимы горения парогазовых смесей.....	124
5.2. Экспериментальные методы определения нормальной скорости горения	125
5.2.1. Видимая и нормальная скорости горения	125
5.2.2. Удельная массовая скорость горения	129
5.2.3. Экспериментальные методы определения нормальной скорости горения	129
5.3. Элементы тепловой теории стационарного горения.....	132
5.3.1. Общие сведения	132
5.3.2. Механизм возникновения и распространения стационарного горения	132
5.3.3. Тепловой баланс тепловой волны горения	134
5.3.4. Уравнение, определяющее скорость стационарного горения.....	136
5.4. Основные положения диффузионной теории горения	137
5.5. Анализ теоретических и экспериментальных исследований нормальной скорости горения	139
5.5.1. Влияние состава смеси на скорость горения	139
5.5.2. Влияние начальной температуры смеси на скорость..... распространения пламени	140
5.5.3. Влияние флегматизаторов на скорость горения.....	141
5.6. Автотурбулентное горение предварительно перемешанных парогазовых смесей	143
5.6.1. Механизм возникновения и распространения автотурбулентного горения в предварительно перемешанной горючей смеси в облаке.....	143
5.6.2. Турбулентное горение парогазовых смесей в закрытых объемах	150

Глава 6. Взрывные процессы	153
6.1. Основные сведения о взрывных процессах	153
6.2. Физические и химические взрывы.....	156
6.2.1. Физические взрывы	156
6.2.2. Химические взрывы	157
6.2.3. Тротильный эквивалент. Энергия взрыва	157
6.3. Давление взрыва	158
6.3.1. Максимальное давление взрыва при сгорании парогазовых смесей.....	158
6.3.2. Максимальное давление при взрыве конденсированных взрывчатых веществ.....	160
6.4. Ударные волны в инертных средах	160
6.4.1. Механизм образования и распространения ударных волн.....	160
6.4.2. Безопасное расстояние по действию ударных волн в воздухе.....	164
6.5. Детонация.....	165
6.5.1. Механизм горения в режиме детонации	165
6.5.2. Переход горения в детонацию в парогазовых смесях.....	168
6.5.3. Основные характеристики детонации газов	170
Глава 7. Диффузионное горение	172
7.1. Структура диффузионного пламени.....	172
7.2. Горение газов. Высота диффузионного пламени	174
7.3. Горение жидкостей.....	177
7.3.1. Распространение пламени по поверхности жидкости	177
7.3.2. Выгорание жидкости	179
7.4. Горение твердых веществ и материалов	186
7.4.1. Распространение пламени по поверхности твердых материалов.....	189
7.4.2. Выгорание твердых материалов.....	197
Глава 8. Предельные явления при горении – теоретическая основа обеспечения пожаровзрывобезопасности	200
8.1. Понятие пожаровзрывоопасности	200
8.2. Пределы при горении.....	203
8.3. Оценка температуры горения для предельных смесей.....	204
Литература	209

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящего пособия – помочь слушателям при самостоятельном изучении дисциплины «Теория горения и взрыва». Это пособие предназначено для слушателей очного и заочного факультетов на базе общего и специального образования и написано на основе многолетнего опыта преподавания дисциплины в Академии ГПС МЧС России. Оно будет также полезно слушателям факультета руководящих кадров и адъютантам.

Пособие дает представление о горении и взрыве как физическом и химическом явлениях. В нем рассматриваются теоретические проблемы кинетического горения как начального этапа возникновения практически любого пожара, что важно для профилактики пожаров и взрывов; теоретические основы диффузионного горения газов, жидкостей и твердых материалов. Дисциплина «Теория горения и взрыва» является базовым теоретическим фундаментом многих специальных дисциплин, преподаваемых в Академии ГПС МЧС России.

Главы 1, 4 написаны д-р техн. наук, проф. И. Р. Бегишевым, гл. 3, 7, 8 – канд. техн. наук, доц. А. С. Андросовым, гл. 5, 6 – канд. техн. наук, старшим научным сотрудником Е. П. Салеевым, гл. 2 – совместно д-р техн. наук, проф. И. Р. Бегишевым и канд. техн. наук, старшим научным сотрудником Е. П. Салеевым.

Для более углубленного изучения отдельных разделов дисциплины рекомендуется дополнительная литература, список которой приводится авторами.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРЕНИИ И ВЗРЫВЕ

1.1. ХИМИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГОРЕНИЯ

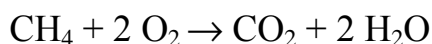
Горение является основным процессом на пожаре. Пожар начинается с возникновения горения и заканчивается его прекращением. Что лежит в основе процесса горения, какими характерными особенностями оно обладает?

По-видимому, самым общим определением процесса горения может быть следующее. *Горение* – это сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит быстрая химическая реакция, протекающая с выделением большого количества тепла и света.

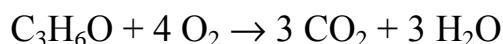
Какие же химические реакции лежат в основе процесса горения? Самыми распространенными реакциями горения являются реакции взаимодействия веществ с кислородом. Например, при горении водорода происходит реакция



при горении метана –



при горении ацетона –



Эти реакции относят к классу реакций окисления. Окислителем в этих реакциях является кислород, а окисляемое в реакции горения вещество называют *горючим*. Горючими веществами в приведенных примерах являются водород, метан, ацетон.

Реакции горения протекают при высоких температурах ($T > 1000 \text{ K}$), поэтому они происходят быстро и до конца (т. е. до полного окисления горючего вещества). При горении в основном образуются продукты полного окисления: для углерода – это CO_2 , для водорода – H_2O , для серы – SO_2 и т. д.

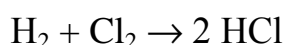
При невысоких температурах ($T \approx 500\text{--}700 \text{ K}$) между горючим веществом и кислородом может происходить медленная реакция – окисление. Например, метан окисляется до метилового спирта (CH_3OH), который в дальнейшем может окисляться до альдегида (CH_2O), а альдегид до муравьиной кислоты (HCOOH). Все эти реакции экзотермические (происходят с выделением тепла). Однако скорость выделения тепла в такой реагирующей

смеси недостаточна для поддержания температуры реакции (500–700 К). Поэтому для того, чтобы в такой системе происходило окисление, реагирующую смесь необходимо подогреть, т. е. сообщать ей дополнительное количество тепла. Если этого не сделать, то температура реагирующей смеси вследствие теплопотерь понизится до температуры окружающей среды (~300 К) и реакция окисления прекратится. Если же эту систему (смесь метана с кислородом) нагреть до очень высокой температуры (>1000 К), то в ней возникнет качественно другая реакция окисления – реакция горения, которая протекает с большой скоростью, окисление идет сразу до конца (образуются продукты полного окисления), поэтому выделяется максимальное количество тепла, и скорость тепловыделения обеспечивает поддержание в системе высокой температуры. В этом случае реакцию смесь больше подогреть не нужно, собственного тепла достаточно для нагревания этой системы до температуры, при которой происходит химическая реакция горения.

Таким образом, реакция горения, однажды возникнув, в дальнейшем способна сама себя поддерживать. Именно это является отличительной особенностью реакций горения. Пламя, являющееся зоной химических реакций горения, будет существовать до тех пор, пока обеспечивается поступление в эту зону свежих порций горючего и окислителя. С этим связана и способность пламени самопроизвольно распространяться по горючей смеси.

Горение веществ может происходить не только при их взаимодействии с кислородом, но и при взаимодействии с другими окислителями, такими, как хлор, фтор, окислы азота.

Например, водород и многие углеводороды хорошо горят в атмосфере хлора. При горении водорода происходит реакция образования хлористого водорода:



Горение в хлоре сопровождается меньшим тепловыделением и происходит с меньшей скоростью, чем в кислороде.

Реже, но встречается и такое горение, при котором имеет место превращение только одного вещества. Примером тому может служить взрывное разложение ацетилена:



К такому же типу реакций можно отнести горение пороха и некоторых твердых ракетных топлив.

Специалистам, работающим в области пожарной безопасности, приходится в основном иметь дело с горением в атмосфере воздуха, где окис-

лителем является кислород. Именно реакция горючего вещества с кислородом лежит в основе процесса горения, который происходит на пожаре.

Горение в воздухе

В воздухе содержится 21 % (об.) кислорода, 78 % (об.) азота и около 1 % (об.) аргона и других инертных газов. Если инертные газы условно объединить с азотом, то можно принять, что воздух состоит только из кислорода – 21 % (об.) и азота – 79 % (об.).

При горении веществ в воздухе азот играет роль инертного разбавителя, который уменьшает скорость и температуру горения. Под температурой горения понимают максимальную температуру газовой среды в зоне химических реакций, т. е. в зоне, где и происходит выделение тепла и света. Эту светящуюся зону, где протекает химическая реакция горения, называют *пламенем*.

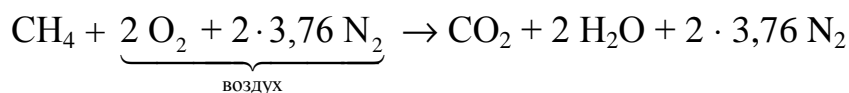
В табл. 1.1 приведены максимальные значения температур пламени, измеренные при сгорании веществ в смеси с кислородом и воздухом.

Таблица 1.1

№ п/п	Горючее вещество	Температура пламени, °С*	
		Горение в кислороде	Горение в воздухе
1	Водород (H ₂)	2660	2045
2	Метан (CH ₄)	2930	1875
3	Ацетилен (C ₂ H ₂)	3137	2325

* В книге: Похил П. Ф. Физика взрыва. – Изд-во АН СССР, 1953.

При температурах горения, которые характерны для смесей горючего вещества с воздухом, азот не окисляется в пламени до окислов, т. е. участие в химических превращениях не принимает. При горении в воздухе происходит лишь реакция окисления горючего вещества. Однако в уравнение горения для удобства выполнения некоторых расчетов (определения количества воздуха, необходимого для горения, объема продуктов горения, температуры горения) записывают и азот. Так как на 1 кмоль кислорода в воздухе приходится $79:21 = 3,76$ кмоль азота, то в уравнении горения перед азотом ставят коэффициент 3,76. Например, при горении метана в воздухе уравнение горения запишется следующим образом:



Уравнивая правую и левую часть, необходимо перед азотом дополнительно поставить такой же коэффициент, как и перед кислородом. Это означает, что если для горения будет взято кислорода в два раза больше, то вместе с ним в зону горения в два раза больше попадет и азота.

Итак, в основе процесса горения лежит химическое превращение одних веществ в другие, происходящее с большим выделением тепла. Интенсивное тепловыделение и образование новых химических веществ приводит к появлению больших пространственных неоднородностей – температурных и концентрационных полей с высокими градиентами температуры (dT/dx) и концентраций (dC/dx). Эти неоднородности вызывают мощные физические процессы тепло- и массопереноса. Из высокотемпературной зоны горения тепло передается в окружающее пространство и по механизму теплопроводности передается близлежащим слоям газа. Разогретые до высокой температуры газообразные продукты, имея меньшую плотность, поднимаются вверх, образуя конвективные потоки. Таким образом, из зоны горения передача тепла происходит всеми возможными механизмами: излучением, теплопроводностью и конвекцией. Конвективными потоками осуществляется не только перенос тепла, но и перенос массы. Разогретые продукты горения, поднимаясь вверх, обеспечивают также приток свежего вещества к зоне горения. Такой перенос массы называют *конвективной диффузией*. Конвективная диффузия играет чрезвычайно важную роль на пожаре, особенно в случае горения жидких и твердых веществ. Конвективные потоки в основном определяют интенсивность горения, формируют размеры, форму пламени, его температуру.

В процессах горения большое значение имеет и молекулярная диффузия, скорость которой пропорциональна градиенту концентрации вещества. Молекулярная диффузия, наряду с теплопроводностью, имеет решающее значение в процессе распространения горения.

1.2. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наука, изучающая протекание химических реакций, их скорости и механизмы, называется *химической кинетикой*. Химическая кинетика находится на стыке двух больших областей знаний физической химии и химической физики. Знания о кинетике химических реакций горения помогают не только понять происходящие в зоне горения процессы, но и осознанно управлять ими.

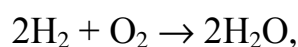
Любая химическая реакция, в том числе и реакция горения, происходит с разрывом химических связей в молекулах исходных реагирующих веществ и с образованием новых химических связей в продуктах реакции. Для разрыва химической связи необходимо затратить определенное количество энергии, а при образовании этой же химической связи такое же ко-

личество энергии выделяется. Численные значения энергии некоторых химических связей приведены в табл. 1.2.

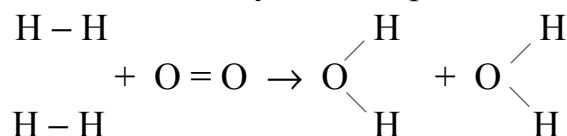
Таблица 1.2

Реакция	Энергия связи, кДж/моль	Реакция	Энергия связи, кДж/моль
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$	242,7	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$	493,7
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	432,2	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	435,1
$\text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	431,4	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	410,0
$\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}$	460,2	$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$	1076,1
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	498,7	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	532,2

Для того чтобы произошла химическая реакция между водородом и кислородом с образованием воды



необходимо затратить энергию для разрыва химических связей в двух молекулах водорода и в одной молекуле кислорода:



При образовании четырех новых связей O–H в молекулах воды энергия выделится. В экзотермических реакциях количество энергии, выделившейся при образовании химических связей, больше, чем затраченной на разрыв. Разница между ними составляет величину теплового эффекта химической реакции

$$E_{\text{выдел}} - E_{\text{затр}} = Q.$$

Воспользовавшись табл. 1.2, определим тепловой эффект химической реакции горения водорода

$$Q = \frac{4E_{\text{св}}^{\text{OH}} - 2E_{\text{св}}^{\text{H}_2} - E_{\text{св}}^{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{4 \cdot 460,2 - 2 \cdot 432,2 - 497,7}{2} = 241,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

где n_{H_2} – число молей водорода, участвующих в химической реакции.

Такое количество теплоты выделится, если прореагирует один моль водорода.

Энергетическая схема протекания химической реакции представлена на рис. 1.1. Для того чтобы исходные реагенты превратились в продукты реакции, им необходимо преодолеть энергетический барьер. Величина энергетического барьера (E) соответствует тому количеству энергии, которое необходимо молекулам исходных веществ для того, чтобы вступить в химическую реакцию. Эта энергия называется *энергией активации химиче-*

ской реакции. Для реакции окисления водорода, если она будет происходить по тому формальному механизму, который был рассмотрен (сначала разрыв химических связей в молекулах водорода и кислорода, а затем образование химических связей в молекулах воды), энергия активации (E) по величине будет равна энергии, необходимой для разрыва химических связей в молекулах водорода и кислорода, и это никак не меньше 400 кДж/моль (см. табл. 1.2). Однако для большинства реакций горения, в том числе и реакции горения водорода, значения энергии активации составляют всего 80–160 кДж/моль. Объясняется это особым механизмом реакций горения.

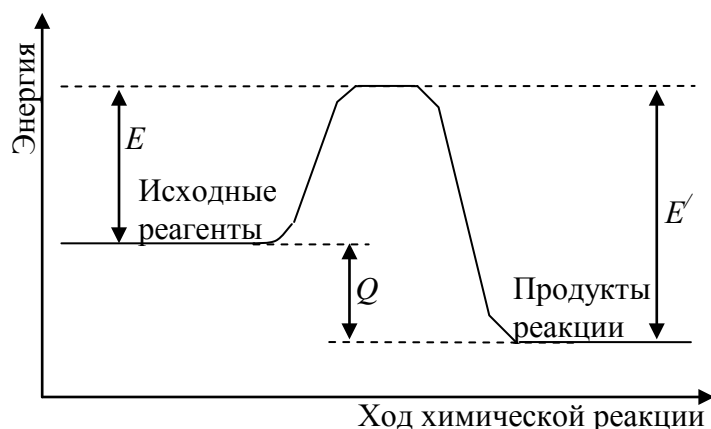


Рис. 1.1. Энергетическая схема химической реакции

Тепловой эффект химической реакции (Q) не зависит от величины энергии активации (E), т. е. от того, как происходит реакция, по какому механизму, а зависит только от начального и конечного состояния системы (см. рис. 1.1). На этом основан метод расчета теплового эффекта по разнице теплот образования продуктов реакции и исходных веществ.

Тепловой эффект химической реакции определяет количество теплоты, выделяющейся при горении. Тепловой эффект, рассчитанный для реакции горения с образованием продуктов полного окисления, называют *низшей теплотой сгорания вещества* (Q_n).

Для возникновения и распространения процесса горения решающее значение имеет не величина теплового эффекта, а скорость тепловыделения, которая в первую очередь зависит от скорости химической реакции.

Скорость химической реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию в единицу времени в единице объема. Ее измеряют либо по убыли концентрации исходных веществ, либо по увеличению концентрации продуктов реакции. Например, скорость реакции окисления водорода W , моль/(м³·с):

$$W = -\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} \quad (1.1)$$

или

$$W = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}, \quad (1.2)$$

где C_{H_2} и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрации водорода и воды, моль/м³.

Производная $dC_{\text{H}_2}/d\tau$ будет отрицательной, так как в ходе реакции концентрация водорода уменьшается, поэтому перед ней ставят знак минус.

Поскольку химическая реакция происходит при столкновениях молекул реагирующих веществ, а число столкновений пропорционально концентрации молекул в единице объема, то скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Для мономолекулярной реакции типа

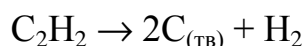


скорость химической реакции

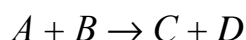
$$W = kC_{AB}, \quad (1.3)$$

где k – константа скорости химической реакции.

Такую реакцию еще называют *реакцией первого порядка*, так как показатель степени, с которым концентрация вещества входит в уравнение для скорости реакций, равен единице. Примером реакции первого порядка является распад ацетилена



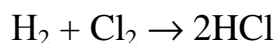
Для бимолекулярной реакции типа



скорость химической реакции пропорциональна концентрациям компонентов A и B

$$W = kC_A C_B. \quad (1.4)$$

Поскольку концентрация вещества A в степени единица и концентрация вещества B также в степени единица, суммарный порядок реакции равен двум, поэтому такую реакцию называют *реакцией второго порядка*. Примером реакции второго порядка является реакция, происходящая при столкновении молекул водорода и хлора



Тримолекулярные реакции типа



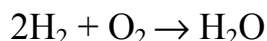
скорость которых определяется уравнениями

$$W = kC_A C_B^2 \quad (1.5)$$

или

$$W = kC_A^2 C_B \quad (1.6)$$

называют *реакциями третьего порядка* (сумма показателей степени концентраций реагентов равна трем). Реакция третьего порядка имеет место при соударении двух молекул водорода и молекул кислорода



Реакции более высоких порядков в природе не встречаются, так как вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц (молекул, атомов, радикалов) практически равна нулю. Наиболее распространенными являются реакции второго порядка.

Химическая реакция происходит не при каждом соударении молекул. Для того чтобы произошло химическое взаимодействие, молекулы должны иметь энергию больше, чем энергия активации химической реакции.

Энергия молекул увеличивается с ростом температуры газовой среды. Однако не все молекулы имеют одинаковую энергию. Согласно законам статической физики, доля активных молекул (имеющих энергию выше, чем энергия активации химической реакции) пропорциональна абсолютной температуре

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N} = \exp(-E/RT), \quad (1.7)$$

где N и $N_{\text{акт}}$ – общее число молекул и число активных молекул;

E – энергия активации химической реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

В табл. 1.3 показано, как меняется доля активных молекул с увеличением температуры газа.

Таблица 1.3

Энергия активации химической реакции E , кДж/моль	Доля активных молекул при различных температурах (T , К)			
	1000	1500	2000	3000
40	$8 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,09	0,2
80	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,04
160	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Чем выше температура, тем больше доля активных молекул, а это значит – больше число эффективных соударений. Поскольку скорость химической реакции пропорциональна числу эффективных соударений, то ее зависимость от температуры среды будет выглядеть аналогично уравне-

нию (1.7). В связи с этим константу скорости химической реакции можно представить в виде

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (1.8)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель.

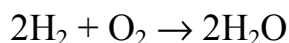
Тогда уравнение для скорости, например, реакции второго порядка примет следующий вид:

$$W = k_0 C_A C_B \exp(-E/RT). \quad (1.9)$$

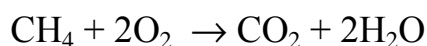
В таком виде уравнение для скорости химической реакции называют *уравнением Аррениуса*. Уравнением Аррениуса могут быть описаны не только реакции простых типов (мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные), но и более сложные реакции, проходящие через несколько промежуточных стадий.

1.3. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ГОРЕНИИ

Теоретические расчеты показывают, что для протекания тримолекулярной реакции



с заметной скоростью необходимо разогреть реакционную смесь до очень высокой температуры (более 5000 К). Объясняется это, во-первых, большой величиной энергетического барьера и, во-вторых, тем, что тройные соударения происходят достаточно редко. Еще более энергетически трудной является тримолекулярная реакция горения метана



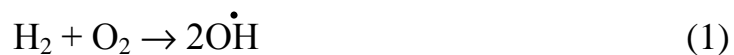
так как для разрыва только одной связи С–Н в молекуле метана необходимо 435 кДж/моль энергии (см. табл. 1.2). Молекулярные реакции более тяжелых углеводородов (C_2H_6 , C_3H_8 , ...) вообще маловероятны, но не из-за высокого энергетического барьера, а в силу того, что для их протекания требуется одновременное соударение более трех возбужденных молекул.

В действительности же большинство реакций горения имеют энергию активации 80–160 кДж/моль и поэтому происходят с высокой скоростью при относительно низких температурах 1000–2000 К. Это означает, что реакция устремляется по какому-то другому, более легкому, пути. На этом пути взаимодействие горючего и окислителя происходит через ряд промежуточных стадий с участием не целых молекул, а их составных частей: атомов и радикалов. Этот процесс более длинный, но энергетически более выгодный. Атомы и радикалы образуются при разрыве в молекуле

какой-либо химической связи и поэтому имеют неспаренные электроны, благодаря которым являются высокореакционноспособными (активными) частицами. Эти частицы легко вступают в реакции с молекулами, так как энергетический барьер у таких реакций низкий, т. е. низкая энергия активации.

Вообще в статистическом хаосе молекулярных столкновений осуществляются одновременно все варианты реакций: и реакции молекул с молекулами, и реакции молекул с активными частицами, но главную роль играют, естественно, те пути, на которых энергия активации меньше, т. е. пути более легкие. В качестве примера рассмотрим механизм, по которому происходит окисление водорода.

При соударении двух возбужденных молекул, имеющих достаточную энергию для разрыва химических связей, происходит образование двух активных частиц – гидроксильных радикалов



Точкой сверху указывают наличие неспаренного электрона в радикале, благодаря которому эта частица является активной (высокореакционноспособной). Отметим, что радикалы, как и атомы, в целом нейтральны. Количество электронов и протонов у них одинаково.

Количество образующихся радикалов в реагирующей системе обычно мало и поэтому они находятся в основном в окружении молекул. Образовавшийся гидроксильный радикал легко вступает в реакцию с молекулой водорода



В результате этой реакции образуются конечный продукт – вода и новая активная частица – атом водорода, который, в свою очередь, легко вступает в реакцию с молекулой кислорода



Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, его называют *бирадикалом* (двойным радикалом), он вступает в реакцию с молекулой водорода



Образующиеся новые гидроксильные радикалы ($\dot{\text{O}}\text{H}$) будут опять реагировать с молекулой водорода (реакция 2), а атомы водорода – с молекулой кислорода (реакция 3), и это будет многократно повторяться. Возникает цепочка превращений, в результате которых образуется большое количество молекул продукта H_2O (по реакции 2).

Таким образом, затратив один раз большое количество энергии в реакции (1) для образования активных частиц – начальных центров реакции, можно в дальнейшем получить не одну, а много молекул H_2O , так как все последующие реакции атомов и радикалов с молекулами протекают легко без больших затрат энергии. Такие реакции называются *радикально-цепными*. Цепочка превращений прекратится, если встретятся две активные частицы. В результате их соударения образуется молекула

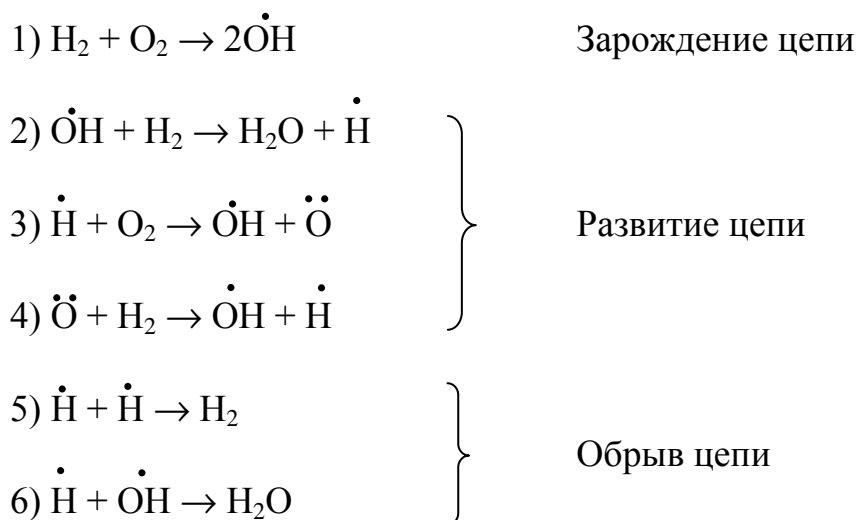


или



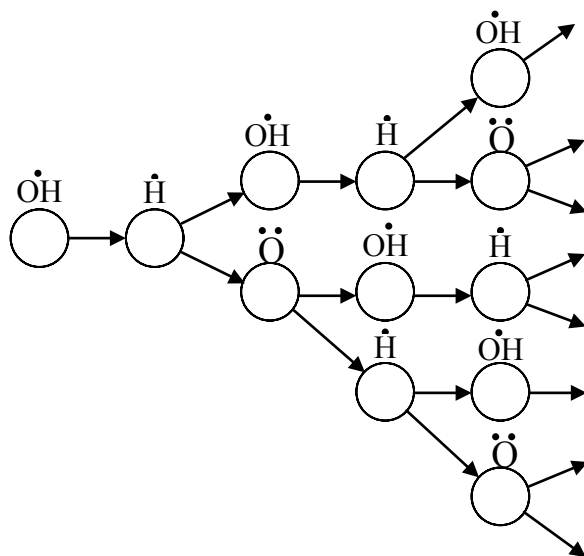
В реакциях (5) и (6) происходит гибель активных частиц и цепочка превращений на этом обрывается.

Механизм химических превращений при окислении водорода в целом выглядит так:



Реакции развития цепей (2, 3 и 4), в которых происходит взаимодействие активных частиц с молекулами, могут многократно повторяться. Число этих повторений носит название длины цепи. Обычно для радикально-цепных реакций длина цепи составляет от 10 до 10^3 , а иногда достигает даже значения 10^5 . Это означает, что на один акт химического взаимодействия по реакции (1) в реакциях развития цепей может образоваться до 10^5 молекул продукта. В этом заключается энергетическая выгода такого пути реакции. Радикально-цепной механизм химической реакции горения облегчает ее протекание. Отметим, что уменьшение энергии активации не влияет на тепловой эффект химической реакции (см. рис. 1.1), который определяется только начальным и конечным положением системы.

Построим схему превращения активных частиц в реакциях развития цепей. Гидроксильный радикал $\text{OH}\cdot$, реагируя с молекулой водорода по реакции (2), дает атом водорода и молекулу продукта (H_2O). В результате реакции атома водорода с молекулой кислорода (реакция 3) появляются две активные частицы $\text{OH}\cdot$ и $\dot{\text{O}}$. При реакции атома кислорода с молекулой водорода образуются также две активные частицы $\text{OH}\cdot$ и $\dot{\text{H}}$. Эти химические превращения продолжают повторяться.

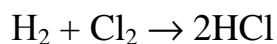


При химических взаимодействиях атома водорода с молекулой кислорода и атома кислорода с молекулой водорода (реакции 3 и 4) число активных частиц увеличивается – это называют *разветвлением цепей*.

Разветвление цепей обусловлено участием в химических превращениях бирадикала, каким является атом кислорода, поэтому во всех реакциях окисления и горения имеет место это явление.

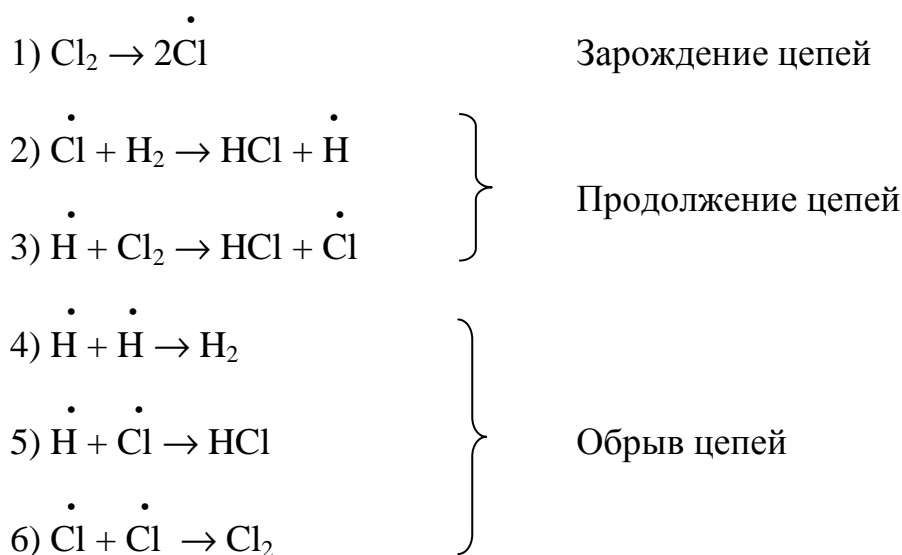
За исследования и объяснения механизма реакции окисления водорода ученым Н. Н. Семенову (СССР), С. М. Хиншельвуду (Великобритания) в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

Радикально-цепными являются все реакции горения. Даже более простая реакция горения водорода в хлоре

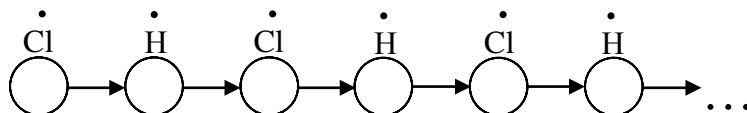


также протекает с участием активных частиц. Механизм этой реакции был установлен в начале XX в. немецкими учеными М. Боденштейном и В. Нернстом.

Образование активных частиц в системе $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ происходит в основном при распаде молекулы хлора, так как в ней химическая связь менее прочная (см. табл. 1.2). Далее следуют реакции активных частиц с молекулами H_2 и Cl_2 , а цепи обрываются при встрече двух активных частиц.



Цепи в этой реакции не разветвлены (стадии 2 и 3).



их длина может достигать значений $10^3 - 10^5$.

Подобный механизм реакции горения имеет место и при горении углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , ...) в хлоре.

Благодаря разветвлениям цепей горение веществ в кислороде происходит с большей скоростью, чем в хлоре.

Несмотря на то что радикально-цепные реакции многостадийны, они, как и простые реакции, могут быть описаны уравнением Аррениуса. Например, скорость реакции горения водорода в кислороде, для которой уравнение материального баланса можно записать в виде



будет равна

$$W = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = k_0 C_{\text{H}_2}^n C_{\text{O}_2}^m \exp\left(-\frac{E_{\text{эф}}}{RT}\right). \quad (1.10)$$

В этом уравнении значения предэкспоненциального множителя (k_0), порядков реакций по компонентам (n и m) и значение энергии активации являются эффективными, т. е. отвечающими всему процессу в целом. Они могут меняться при изменении условий протекания реакции. Обычно их устанавливают экспериментально при изучении кинетики химической реакции. В случае необходимости для более точного описания происходящего химического процесса пользуются детальным анализом механизма реакции с рассмотрением отдельных стадий процесса.

Знание величины скорости химической реакции позволяет рассчитывать скорость тепловыделения при ее протекании как произведение скорости химической реакции на величину ее теплового эффекта. Для химических реакций горения чаще пользуются не понятием теплового эффекта, а низшей теплотой сгорания, которая по величине равна тепловому эффекту химической реакции. Поэтому при горении скорость тепловыделения (q_+), $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$, выражают произведением

$$q_+ = WQ_{\text{н}}, \quad (1.11)$$

где W – скорость химической реакции, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$; а $Q_{\text{н}}$ – низшая теплота сгорания, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ. ВИДЫ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ

Диффузионное и кинетическое горение

В основе процесса горения, происходящего в атмосфере воздуха, лежит химическая реакция между горючим веществом и кислородом. Скорость горения вещества, по-видимому, должна целиком зависеть от скорости химической реакции. Однако это часто бывает не так. Рассмотрим следующий опыт. В газовую горелку, представляющую собой металлическую трубку, подадим с небольшой скоростью горючий газ метан (CH_4). Если к срезу горелки поднести источник зажигания, то газ воспламенится и над срезом горелки установится пламя (рис. 1.2).

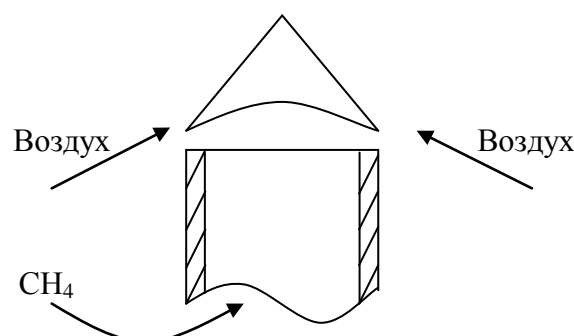


Рис. 1.2. Диффузионное горение метана

Рассмотрим подробнее как в этом случае происходит процесс горения. Чтобы произошла химическая реакция между горючим и окислителем, кислород из воздуха, а метан из трубки должны продиффундировать в зону горения и образовать там горючую смесь. И только потом между ними происходит химическая реакция. В этом опыте процесс горения складывается из двух следующих друг за другом процессов: диффузии и химической реакции. Причем скорость диффузии молекул метана и кислорода в зону горения значительно ниже, чем скорость, с которой они вступают в химическую реакцию. Формально скорость горения будет равна

$$U_{\text{гор}} = \frac{\Delta m_{\text{CH}_4}}{\tau_{\text{д}} + \tau_{\text{х.р}}} \quad (1.12)$$

где Δm_{CH_4} – количество продиффундировавшего и прореагировавшего метана за время $(\tau_{\text{д}} + \tau_{\text{х.р}})$; $\tau_{\text{д}}$ и $\tau_{\text{х.р}}$ – время диффузии и время химической реакции. Так как

$$\tau_{\text{х.р}} \ll \tau_{\text{д}},$$

то

$$U_{\text{гор}} = \frac{\Delta m_{\text{CH}_4}}{\tau_{\text{д}}}. \quad (1.13)$$

Отношение $\Delta m_{\text{CH}_4} / \tau_{\text{д}}$ по сути дела есть скорость диффузии, а это означает, что скорость горения в этом опыте определяется скоростью диффузии, т. е. скоростью смесеобразования. Такое горение называют *диффузионным*. При таком горении зона горения размыта, пламя имеет желтый оттенок. Из-за наличия в зоне химических реакций областей с низким содержанием окислителя в процессе горения образуются продукты неполного окисления, пламя коптит.

Теперь представим другой опыт. В эту же горелку подадим не один метан, а смесь метана с воздухом (рис. 1.3). В зону химических реакций будет попадать уже готовая к горению горючая смесь. Это означает, что $\tau_{\text{д}} = 0$, смесеобразование происходит как бы мгновенно. Тогда из формулы (1.12) следует:

$$U_{\text{гор}} = \frac{\Delta m_{\text{CH}_4}}{\tau_{\text{х.р}}} \quad (1.14)$$

Величина $\frac{\Delta m_{\text{CH}_4}}{\tau_{\text{х.р}}}$ пропорциональна скорости химической реакции, поэтому скорость горения в этом случае зависит только от скорости химической реакции, которая значительно выше скорости диффузии.

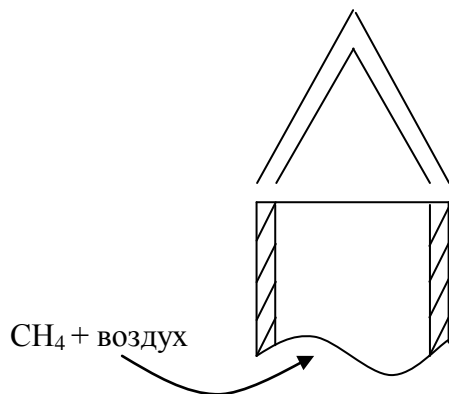


Рис. 1.3. Кинетическое горение метана

Экспериментально это сразу будет заметно, в таком опыте придется увеличить скорость подачи газа, иначе пламя резко опустится и уйдет в трубку. Зона горения в этом опыте резко очерчена, пламя имеет голубой цвет. Такое горение называется *кинетическим*. Кинетическое горение газа можно наблюдать на горелках кухонной газовой плиты. Горелки устроены так, что в них при прохождении газа подсасывается воздух и в зону горения попадает уже газоздушная смесь.

Кинетическому горению свойственно более полное сгорание, более высокая скорость горения и, как следствие, высокая скорость тепловыделения (Дж/с) и высокая температура пламени.

При кинетическом горении зона горения, т. е. зона химических реакций, представляет собой четко выраженную светящуюся область определенной толщины, называемую *фронтом пламени*, который отделяет свежую горючую смесь от продуктов горения.

На газовой горелке фронт пламени кажется неподвижным, так как его положение не меняется во времени относительно самой горелки. Однако на самом деле он движется по горючей газовой смеси со скоростью, равной скорости движения этой смеси относительно горелки. В этом можно легко убедиться, если уменьшить или прекратить подачу горючей газо-

вой смеси, пламя в этом случае уйдет в горелку до места смешения горючего и окислителя.

Итак, если смесь горючего и окислителя заранее перемешана, то по такой смеси пламя может перемещаться. Возникнув в одной какой-то точке пространства, горение будет распространяться во все стороны на всю горючую газовую смесь.

Самопроизвольное распространение пламени – одно из основных отличительных свойств процесса горения. Кинетическое горение, т. е. распространение пламени по газовой горючей смеси, как правило, наблюдается на стадии возникновения пожара газов и горючих жидкостей. В результате утечки газа или испарения горючей жидкости в воздухе может образоваться паровоздушная смесь, способная распространять пламя. Если в зоне опасных концентраций горючего появится источник зажигания, то около него возникнет горение и пламя начнет распространяться по всей горючей газовой смеси.

Дефлаграционное и детонационное горение

Скорость распространения фронта пламени по газовой смеси может изменяться в пределах от 0,5 до 50 м/с в зависимости от горючего вещества. Скорость распространения пламени зависит не только от скорости химической реакции между горючим и окислителем, но и от скорости передачи тепла от зоны горения в холодную свежую смесь, так как процесс горения представляет собой непрерывное последовательное воспламенение и сгорание все новых и новых порций горючей смеси. Распространение пламени со скоростью движения тепловой волны называется *нормальным* или *дефлаграционным*.

При определенных условиях в некоторых горючих смесях, таких, как H_2+O_2 (гремучая смесь), $C_2H_2+O_2$, $C_3H_6+O_2$ и др., может возникнуть совершенно другой режим распространения пламени, когда пламя распространяется не по механизму теплопроводности, а по механизму ударной волны – волны сжатия. В этом случае скорость распространения пламени превышает скорость звука и достигает значений от нескольких сот метров до нескольких километров в секунду. Такое горение называют *взрывным* или *детонационным*. Таким образом, по механизму распространения пламени и соответственно по скорости распространения пламени различают дефлаграционное и детонационное горение. Дефлаграционному (нормальному) горению свойственны скорости распространения пламени 0,5–50 м/с, а детонационному (взрывному) горению 500–3000 м/с. Детонационное горение обладает большой разрушительной силой. Однако встречается этот вид горения достаточно редко. Для возникновения детонационного горения даже в системах, склонных к детонации (H_2+O_2 , $C_2H_2+O_2$, ...),

необходимы специальные условия. Детонация, как правило, возникает в закрытых объемах и длинных трубах, когда создаются условия для ускорения пламени.

Гомогенное и гетерогенное горение

Во всех рассмотренных примерах горение происходило в газовой фазе, горючее и окислитель в зоне горения находились в одинаковом состоянии – газообразном. Такое горение, при котором оба компонента (горючее и окислитель) в зоне химических реакций находятся в одинаковой фазе, называют *гомогенным* или *однофазным*. Если же в зоне горения горючее и окислитель находятся в разных фазах, горение называют *гетерогенным* (*разнофазным*).

Гомогенным горением является не только горение газов, но и горение жидкостей, а также большинства твердых горючих материалов. Объясняется это тем, что при горении жидкостей горит не сама жидкость, а ее пары. В результате испарения с поверхности жидкости непрерывно в газовую фазу поступают пары горючего вещества, которые, смешиваясь с окружающим воздухом, образуют горючую паровоздушную смесь. Именно здесь в паровоздушной смеси, а не на поверхности жидкости будут происходить химические реакции горения. Визуально можно наблюдать, что пламя (зона горения) как бы немного оторвано от поверхности жидкости.

Похожая картина наблюдается и при горении большинства твердых горючих материалов: парафина, оргстекла, полиэтилена, древесины, торфа, хлопка, резины, различных пластмасс. На их поверхности под воздействием тепловых потоков могут происходить различные физико-химические процессы (плавление, испарение, термическое разложение). В результате образуются газообразные горючие вещества, которые и вступают в химическую реакцию горения с кислородом воздуха. Таким образом, и в случае твердых горючих материалов горючее вещество и окислитель в зоне горения оказываются в одной фазе, в одном агрегатном состоянии. Поскольку химические реакции горения происходят в газовой фазе, то над поверхностью твердого горючего материала наблюдается пламя. Наличие пламени является отличительным признаком гомогенного горения.

Примером гетерогенного горения может служить горение углерода (графит или углистый остаток после термического разложения древесины), который даже при высоких температурах остается в твердом состоянии. Кислород воздуха диффундирует к твердой поверхности и при достаточно высокой температуре (700–800 °С) на поверхности будет происходить химическая реакция между твердым углеродом и газообразным

кислородом. Пламя в этом случае отсутствует, а признаком гетерогенного горения углерода будет являться ярко красное свечение поверхности углерода. Такое горение называется *тлением*. Некоторые твердые горючие материалы, способные к гомогенному горению, такие, как древесина, бумага, хлопок и др., могут тлеть в случае, если количество теплоты, поступающее к поверхности этого материала, мало для обеспечения интенсивного термического разложения материала с образованием газообразных горючих веществ. При гетерогенном горении существует поверхность раздела фаз (твердой и газовой), именно на поверхности раздела фаз и происходят химические реакции. Гетерогенное горение является диффузионным, так как прежде чем произойдет химическая реакция между горючим и окислителем, необходимо, чтобы кислород продиффундировал к поверхности раздела фаз, которая в данном случае и является зоной горения.

Гомогенное горение бывает как диффузионным, так и кинетическим. Если имеется готовая горючая газовая смесь, т. е. горючее и окислитель в ней заранее перемешаны, то в ней будет наблюдаться кинетическое горение, при котором пламя распространяется по горючей смеси. Если же смешение горючего и окислителя происходит непосредственно в зоне горения, как это имеет место при истечении горючего газа в окислительную среду, то горение будет диффузионным. Из этого можно сделать вывод, что горение жидкостей и большинства твердых горючих материалов является гомогенным и диффузионным. Диффузионное пламя будет располагаться там, где при смешении образуется горючая газовая смесь.

Ламинарное и турбулентное горение

Гомогенное, диффузионное горение образовано потоком горючего газа, втекающим в окислительную среду. В зависимости от скорости потока, его диаметра и вязкости среды движение может быть ламинарным или турбулентным. Также и возникающее диффузионное пламя может быть ламинарным или турбулентным. Ламинарное пламя образуется при низких скоростях потока горючего и небольшом его диаметре. Ламинарное горение воспринимается как спокойное горение, когда пламя неподвижно относительно окружающей среды. Такое пламя можно наблюдать при горении свечи, при горении газа в горелке, если скорость истечения небольшая, а также при горении жидкости в небольших тиглях.

С увеличением скорости и диаметра потока газообразного горючего вещества происходит его турбулизация, появляются завихрения, пламя становится неустойчивым. Турбулизация пламени приводит к увеличению скорости смесеобразования и, как следствие, к увеличению скорости горения.

Развитый турбулентный режим горения наблюдается на пожарах газовых фонтанов, крупных резервуаров с горючими жидкостями, больших штабелей древесины.

Ламинарный и турбулентный режимы горения характерны как для диффузионного, так и для кинетического пламени. При ламинарном кинетическом горении фронт пламени гладкий, движение его спокойное. При турбулизации кинетического горения происходит искривление фронта, образуются вихри и фронт разбивается на отдельные очаги. При этом скорость горения увеличивается, увеличивается и скорость движения зоны горения. Турбулизации кинетического горения и его ускорению способствует наличие препятствий на пути движения фронта. Так, кинетическое пламя хорошо турбулизуется и ускоряется в загроможденных помещениях. Турбулизация и ускорение кинетического пламени может способствовать переходу дефлаграционного горения в детонацию.

1.5. ГОРЕНИЕ НА ПОЖАРЕ. ПРОДУКТЫ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ, ДЫМ. ИЗЛУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН

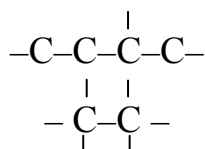
На пожаре могут гореть самые разнообразные горючие материалы: газы, жидкости, твердые вещества. Режимы горения (диффузионный или кинетический, гомогенный или гетерогенный, ламинарный или турбулентный), которые будут наблюдаться на пожаре, зависят не только от вида горючего материала, но и от условий, в которых происходит горение.

На стадии возникновения пожара горение может быть кинетическим при воспламенении горючей газозооушной смеси, образовавшейся в результате утечки газа, испарения горючей жидкости или термического разложения твердого горючего материала. Пожар может начинаться с гетерогенного горения (тления) твердых горючих материалов, таких, как древесина, бумага, табак. Горение небольших участков горючего материала на ранней стадии пожара может быть ламинарным.

При развившемся пожаре, когда в процесс горения вовлечено большее количество горючих материалов, горение является *гомогенным, диффузионным и турбулентным*. Это основные виды горения на пожаре.

Поскольку при гомогенном, диффузионном горении образование горючей смеси происходит в результате взаимодиффузии молекул горючего и окислителя, то существует большая неоднородность концентрационных полей в зоне горения и вне ее. При таком виде горения всегда существуют зоны, где горение происходит с недостатком окислителя, в результате чего наряду с продуктами полного сгорания образуются и продукты неполного сгорания. Основными продуктами неполного сгорания углеводородных горючих является окись углерода (СО), которую в быту назы-

вают *угарным газом*, и углерод в виде сажи, которая представляет собой твердые частицы, образованные несколькими атомами углерода в виде различных структур типа



При горении веществ и материалов в условиях реальных пожаров могут образовываться смолы, окислы, соли и другие продукты.

Дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых и жидких частиц (дисперсной фазы), взвешенных в газообразной среде (продуктах горения), называется *дымом*. Размер частиц дисперсной фазы дыма колеблется в пределах 10^{-8} – 10^{-5} м.

Эти частицы, обладая малой массой и высокой удельной поверхностью, медленно оседают в дисперсионной среде, что делает систему устойчивой. Их размеры соизмеримы со средней длиной свободного пробега молекул, поэтому устойчивости системы способствует броуновское движение, в котором находятся частицы под действием ударов молекул. В этом случае говорят о кинетической устойчивости дыма. Кроме того, дым как дисперсная система обладает агрегативной устойчивостью, которая возникает за счет наличия на частицах одноименного электрического заряда. Этот заряд частицы могут приобретать при трении о дисперсионную газовую среду или за счет адсорбции образующихся в зоне горения ионов. Одноименные заряды частиц препятствуют их коагуляции, слипанию, созданию из мелких частиц более крупных образований, способных к интенсивному оседанию, т. е. способствуют сохранению кинетической устойчивости дыма.

Дым, образующийся при пожарах, представляет большую опасность по следующим причинам:

- высокая температура;
- токсичность некоторых продуктов горения и термоокислительного разложения, входящих в его состав (HCN, CO, HCl, CO₂ и др.);
- непрозрачность дыма, снижающая видимость и затрудняющая действия людей на пожаре;
- возможность образования продуктами термоокислительного разложения и неполного горения, входящими в состав дыма, взрывоопасных смесей с воздухом.

Таким образом, опасность дыма обуславливается как его дисперсной фазой, так и компонентами, входящими в его дисперсионную среду. Так, дым, выходящий непосредственно из зоны реакции, может иметь темпе-

ратуру более 1000 °С, а критической температурой среды, в которой человек может пребывать длительное время, является температура 60 °С.

Наличие в составе дисперсионной среды дыма таких газов, как HCN, HCl, CO, делает его опасным для вдыхания даже при низких концентрациях. Так, вдыхание воздуха, содержащего 0,4 % CO в течение 300 с, приводит к летальному исходу. Содержание CO₂ в продуктах горения также делает дым опасным: пребывание в атмосфере с концентрацией 8–10 % двуокиси углерода вызывает быструю потерю сознания и смерть. В продуктах горения этого газа содержится 10–12 %.

Излучение пламени обусловлено электронными переходами в атомах, радикалах и молекулах. При диффузионном горении большую роль в излучении пламени играют мельчайшие твердые частицы углерода (сажа), образующиеся при разложении горючих паров и газов. Нагретые до высокой температуры твердые частицы углерода излучают энергию в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн. Причем доля лучистого теплового потока составляет более 90 %. Общий поток лучистой энергии $q_{л}$, Вт/м², от пламени определяется законом Стефана – Больцмана

$$q_{л} = \varepsilon \sigma T^4, \quad (1.15)$$

где ε – излучательная способность пламени (степень черноты), которая может изменяться от 0,01 до 1,0;

σ – константа Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴);

T – температура пламени, К.

Излучательная способность пламени (ε) сильно зависит от содержания в нем углерода: чем больше в пламени образуется углерода, тем выше его излучательная способность.

Горючие вещества обладают различной способностью к выделению углерода. Это зависит как от элементного состава вещества, его строения, так и условий, при которых протекает горение. Так, при горении этилового спирта в узких горелках светится только вершина пламени, а с увеличением диаметра горелки начинает светиться все большая часть его. При горении бензола в горелках малого диаметра образуется светящееся пламя без выделения сажи, а в горелках большого диаметра у вершины пламени образуется сажа.

В зависимости от строения углеводороды и другие органические соединения обладают различной способностью выделять углерод.

Для парафинов тенденция к образованию сажи увеличивается с ростом молекулярной массы, для олефинов и ароматических углеводородов наблюдается обратная закономерность. У первичных спиртов образование сажи увеличивается с ростом молекулярной массы. Вторичные спирты выделяют сажи значительно больше, чем первичные.

В диффузионном пламени кислородосодержащих органических соединений количество образующейся сажи зависит от содержания в них кислорода. Чем больше кислорода в горючем веществе, тем меньше свободного углерода образуется в зоне горения пламени и, следовательно, тем слабее свечение пламени.

По свечению пламени различают светящееся и несветящееся (слабо светящееся) пламя. Из веществ, наиболее часто горящих на пожаре, *светящееся диффузионное пламя* образуют органические вещества, содержащие значительное количество углерода (древесина, нефть и нефтепродукты, ткани, пластмассы, жиры и др.). *Несветящееся диффузионное пламя* образуется, главным образом, при горении водорода, окиси углерода, метилового спирта и других веществ, содержащих значительное количество кислорода. Пламя их имеет слабую голубую окраску.

В табл. 1.4 приведен состав некоторых органических веществ и характер их пламени.

Таблица 1.4

Вещество	Химическая формула	Содержание элементов в веществе, % (масс.)			Цвет или характер пламени
		С	О	Н	
Муравьиная кислота	НСООН	26,0	69,5	4,5	Голубое
Метиловый спирт	СН ₃ ОН	37,5	50,0	12,5	Голубое
Окись углерода	СО	43,0	57,0	–	Голубое
Этиловый спирт	С ₂ Н ₅ ОН	52,2	34,8	13,0	Светящееся
Ацетон	С ₃ Н ₆ О	62,0	27,6	10,4	Коптящее
Бензол	С ₆ Н ₆	92,3	–	7,7	Коптящее
Ацетилен	С ₂ Н ₂	92,3	–	7,7	Коптящее

Высокая излучательная способность диффузионных пламен приводит к тому, что большая доля энергии, выделяющейся при протекании химической реакции, уходит из зоны горения. Другими словами, зона горения теряет часть тепла в виде излучения. Поэтому температура диффузионного пламени значительно ниже. Кроме того, необходимо иметь в виду, что при диффузионном горении из-за нехватки окислителя частично образуются продукты неполного сгорания, т. е. имеет место химический недожог горючего вещества.

Потери тепла от химической неполноты сгорания учитываются при горении веществ на пожаре. Величина химического недожога определяется по наличию окиси углерода, водорода, метана и сажи в продуктах сгорания. Она зависит как от состава горючего вещества, так и от внешних условий, в которых протекает его горение.

В табл. 1.5 приведены данные лабораторных опытов по определению величины химического недожога при горении некоторых богатых углеродом веществ.

Таблица 1.5

Вещество	Потери тепла от химического недожога, в долях от Q_n
Керосин	0,14
Бензин	0,18
Бензол	0,27

Доля химического недожога на пожарах при горении жидких и твердых углеводородов обычно составляет 0,05–0,25, при горении газообразных углеводородов – 0,01–0,1.

1.6. ВЗРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ТИПЫ ВЗРЫВОВ

Пожары и взрывы тесно связаны друг с другом. Очень часто случайно возникший взрывной процесс (взрыв) приводит к пожару. А пожар может сопровождаться взрывом. Особенно часто при пожаре взрываются закрытые емкости (цистерны, баллоны) со сжатыми или сжиженными газами.

По своей сути *взрывные процессы* (взрывы) – это очень быстрое превращение большого количества потенциальной химической или физической энергии системы в кинетическую энергию продуктов взрыва (газы, осколки). На практике взрывы подразделяют на два типа: химические и физические.

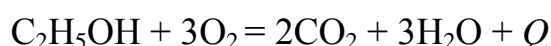
Если при взрывном процессе в кинетическую энергию переходит потенциальная химическая энергия, то такие взрывы относят к *химическим взрывам*.

Если при взрывном процессе в кинетическую энергию переходит потенциальная физическая энергия, то такие взрывы относят к *физическим взрывам*.

Достаточно мощные химические взрывы могут происходить при горении предварительно перемешанных парогазовых смесей (взрывчатая система: углеводородное «горючее + окислитель»). Например, сгорание парогазовых смесей типа



или



сопровождается взрывным эффектом.

При взрыве горение углеводородных топлив в смеси с воздухом, как правило, протекает в автотурбулентном режиме. Скорость распространения пламени при автотурбулентном горении может достигать нескольких десятков и даже сотен метров в секунду. Горение газообразных топлив (метан, ацетилен, водород и т. д.) в смеси с кислородом может протекать не только в автотурбулентном режиме, но и в режиме детонации, когда скорость распространения процесса сгорания составляет 1000–2000 м/с. Сгорание углеводородных топлив в автотурбулентном режиме и режиме детонации обеспечивает быстрый переход потенциальной химической энергии в кинетическую энергию. Химическое взрывчатое превращение свойственно взрывчатым веществам.

Взрывчатые вещества – это химические соединения, содержащие в своем составе кислород. Экзотермические окислительно-восстановительные реакции при взрыве взрывчатых веществ протекают с участием кислорода, входящего в состав молекулы. Поэтому химические реакции, протекающие при взрыве взрывчатых веществ, происходят без участия кислорода воздуха.

Химический взрыв взрывчатых веществ в режиме детонации протекает со скоростью порядка 6000–8000 м/с.

К физическим взрывам относят в первую очередь взрывы, при которых происходит очень быстрое освобождение потенциальной энергии внутриядерных связей, например, при взрыве атомных и водородных бомб, а также термоядерных взрывах, происходящих иногда на поверхности звезд.

Физические взрывы, как правило, связывают со взрывами сосудов от давления паров и газов. Причиной их образования является не химическая реакция, а физический процесс, обусловленный высвобождением внутренней энергии сжатого или сжиженного газа. Сила таких взрывов зависит от величины давления внутри сосуда.

Примером таких взрывов являются взрывы баллонов со сжатыми газами, взрывы паровых котлов.

К физическим взрывам относится также явление так называемой физической детонации. Это явление возникает при смешении горячей и холодной жидкостей, когда температура одной из них значительно превышает температуру кипения другой (например, выливание расплавленного металла в воду). В образовавшейся парожидкостной смеси испарение может протекать взрывным образом вследствие развивающихся процессов тонкой фрагментации капель расплава, быстрого теплоотвода от них и перегрева холодной жидкости с сильным ее парообразованием. Физи-

ческая детонация сопровождается возникновением ударной волны с избыточным давлением в жидкой фазе, достигающим в некоторых случаях более тысячи атмосфер. Соответствующие процессы наблюдались на практике при взаимодействии, например, расплавленного алюминия с водой при аварии в атомном реакторе, контакте с ней расплавленной стали в литейном цехе или расплава солей (Na_2CO_3 и Na_2S) в бумажной промышленности.

Взрыв вулкана Кракатау в 1883 г. – пример физической детонации, так как он возник в результате взаимодействия расплавленной лавы с морской водой. Гул взрыва был слышен на расстоянии 5000 км в течение четырех часов после события.

Взрывные процессы могут протекать за время порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ с. Так как взрывные процессы очень скоротечны, то мощность взрыва может достигать колоссальных величин. Мощность химических взрывов оценивается в $(8-15)10^7$ кВт ($\sim 16 \cdot 10^7$ л.с). Но самыми мощными являются термоядерные взрывы, которые происходят на поверхности звезд. При термоядерном взрыве мощность взрыва в 100 миллионов раз превосходит мощность химических взрывов.

При химических и ядерных взрывах, в результате перехода потенциальной энергии в химическую энергию, в области взрыва быстро возрастают температура и давление. После завершения выделения энергии газообразные вещества начинают расширяться. Газообразные вещества, обладая большой кинетической энергией, начинают расширяться с такой скоростью, что действуют на окружающую среду как резкий удар. По этой причине в окружающей среде образуются ударные волны. *Ударные волны* – это область повышенного давления, которая перемещается по среде со скоростью больше скорости звука.

Величина избыточного давления в газообразных продуктах взрыва и ударных волнах во многом определяет разрушающее и поражающее действие взрыва. Установлено, что избыточное давление в ударной волне порядка $0,05 \cdot 10^5$ Па разрушает остекление зданий, а давление более $0,2 \cdot 10^5$ Па может нанести легкие повреждения строительным конструкциям. Принято считать безопасным для человека давление порядка $(0,12-0,2)10^5$ Па.

Учебное издание

Андросов Александр Сергеевич
Бегишев Ильдар Рафатович
Салеев Евгений Павлович

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор *Г. А. Науменко*
Технический редактор *Е. Н. Титкова*
Корректор *Н. В. Федькова*
Компьютерный набор *Л. А. Крошкиной*

Подписано в печать _____. Формат 60×90 1/16.
Печ. л. 13,25. Уч.-изд. л. 9,5. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ

Академия ГПС МЧС России
129366, Москва, ул. Бориса Галушкина, 4