

**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**

**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 высших образовательных учреждений  
МЧС России*

Москва 2007

УДК 544  
ББК 38.96  
А 66  
ISBN

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.**

А 66 Теория горения и взрыва: Учебное пособие. – М.: Академия ГПС  
МЧС России, 2007. – с.

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

ISBN

©Академия Государственной противопожарной  
службы МЧС России, 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### Предисловие

### Глава 1. Общие сведения о горении и взрыве

- 1.1. Химическая и физическая природа горения
- 1.2. Основные сведения о кинетике химических реакций
- 1.3. Механизм химического взаимодействия при горении
- 1.4. Классификация процессов горения. Виды и режимы горения
- 1.5. Горение на пожаре. Продукты неполного сгорания, дым. Излучение диффузионных пламен
- 1.6. Взрывные процессы. Типы взрывов

### Глава 2. Материальный и тепловой балансы горения

- 2.1. Задачи анализа материального и теплового балансов горения
- 2.2. Материальный баланс горения
  - 2.2.1. Уравнение материального баланса горения
  - 2.2.2. Расчет теоретического количества окислительной среды для горения и продуктов горения
  - 2.2.3. Материальный баланс горения в воздухе и расчет теоретического количества воздуха для горения и продуктов горения
  - 2.2.4. Расход окислительной среды (воздуха) в процессе горения
- 2.3. Тепловой баланс процесса горения
  - 2.3.1. Термохимия процесса горения. Теплота сгорания
  - 2.3.2. Расчет теплоты сгорания вещества. Теплота взрыва
  - 2.3.3. Расчет температуры горения и взрыва

### Глава 3. Пожаровзрывоопасные парогазовоздушные смеси

- 3.1. Природа концентрационных пределов при горении
- 3.2. Анализ влияния различных факторов на концентрационные пределы распространения пламени
  - 3.2.1. Влияние флегматизаторов (нейтральных газов и химически активных ингибиторов)
  - 3.2.2. Влияние давления
  - 3.2.3. Влияние мощности источника зажигания
  - 3.2.4. Влияние начальной температуры
- 3.3. Экспериментальное определение концентрационных пределов
- 3.4. Расчетные методы оценки концентрационных пределов
- 3.5. Испарение жидкостей
- 3.6. Температурные пределы распространения пламени
- 3.7. Температуры вспышки и воспламенения
- 3.8. Образование парогазовоздушных смесей над поверхностью твердых материалов
- 3.9. Экспериментальные и расчетные методы определения температурных показателей пожарной опасности

### Глава 4. Возникновение горения

- 4.1. Самовоспламенение
  - 4.1.1. Теория теплового взрыва (теплового самовоспламенения)
  - 4.1.2. Понятие о цепном взрыве

- 4.1.3. Зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов
- 4.1.4. Экспериментальные методы определения температуры самовоспламенения
- 4.2. Самовозгорание
  - 4.2.1. Отличительные особенности самовозгорания
  - 4.2.2. Вещества и материалы, склонные к самовозгоранию
  - 4.2.3. Экспериментальное определение условий теплового самовозгорания
- 4.3. Вынужденное воспламенение (зажигание) горючих газовых смесей
  - 4.3.1. Зажигание нагретым телом
  - 4.3.2. Зажигание электрической искрой
  - 4.3.3. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от различных факторов
  - 4.3.4. Особенности зажигания аэродисперсных горючих систем

## **Глава 5. Горение предварительно перемешанных парогазовых смесей**

- 5.1. Виды и режимы горения парогазовых смесей
- 5.2. Экспериментальные методы определения нормальной скорости горения
  - 5.2.1. Видимая и нормальная скорости горения
  - 5.2.2. Удельная массовая скорость горения
  - 5.2.3. Экспериментальные методы определения нормальной скорости горения
- 5.3. Элементы тепловой теории стационарного горения
  - 5.3.1. Общие сведения
  - 5.3.2. Механизм возникновения и распространения стационарного горения
  - 5.3.3. Тепловой баланс тепловой волны горения
  - 5.3.4. Уравнение, определяющее скорость стационарного горения
- 5.4. Основные положения диффузионной теории горения
- 5.5. Анализ теоретических и экспериментальных исследований нормальной скорости горения
  - 5.5.1. Влияние состава смеси на скорость горения
  - 5.5.2. Влияние начальной температуры смеси на скорость распространения пламени
  - 5.5.3. Влияние флегматизаторов на скорость горения
- 5.6. Автотурбулентное горение предварительно перемешанных парогазовых смесей
  - 5.6.1. Механизм возникновения и распространения автотурбулентного горения в предварительно перемешанной горючей смеси в облаке
  - 5.6.2. Турбулентное горение парогазовых смесей в закрытых объемах

## **Глава 6. Взрывные процессы**

- 6.1. Основные сведения о взрывных процессах
- 6.2. Физические и химические взрывы
  - 6.2.1. Физические взрывы
  - 6.2.2. Химические взрывы
  - 6.2.3. Тритиловый эквивалент. Энергия взрыва

- 6.3. Давление взрыва
  - 6.3.1. Максимальное давление взрыва при сгорании парогазовых смесей
  - 6.3.2. Максимальное давление при взрыве конденсированных взрывчатых веществ
- 6.4. Ударные волны в инертных средах
  - 6.4.1. Механизм образования и распространения ударных волн
  - 6.4.2. Безопасное расстояние по действию ударных волн в воздухе
- 6.5. Детонация
  - 6.5.1. Механизм горения в режиме детонации
  - 6.5.2. Переход горения в детонацию в парогазовых смесях
  - 6.5.3. Основные характеристики детонации газов

## **Глава 7. Диффузионное горение**

- 7.1. Структура диффузионного пламени
- 7.2. Горение газов. Высота диффузионного пламени
- 7.3. Горение жидкостей
  - 7.3.1. Распространение пламени
- 7.4. Горение твердых веществ
  - 7.4.1.
  - 7.4.2.

## **Глава 8. Предельные явления при горении – теоретическая основа обеспечения пожаровзрывобезопасности**

- 8.1. Понятие пожаровзрывоопасности
- 8.2. Пределы при горении
- 8.3. Оценка температуры горения для предельных по горению смесей

## **Литература**

## 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 адъюнктам.

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 доктором техн. наук, профессором И.Р. Бегишевым, главы 3, 7, 8 – канд. техн. наук, доцентом А.С. Андросовым, главы 5, 6 – канд. техн. наук, старшим научным сотрудником Е.П. Салеевым, глава 2 – совместно доктором техн. наук, профессором 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

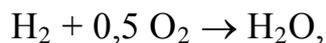
### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГОРЕНИИ И ВЗРЫВЕ

#### 1.1. ХИМИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГОРЕНИЯ

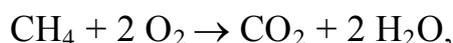
Горение является основным процессом на пожаре. Пожар начинается с возникновением горения и заканчивается с его прекращением. Так что же такое горение? Что лежит в основе этого процесса, какими характерными особенностями оно обладает?

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.

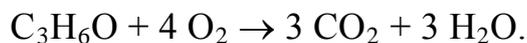
Какие же химические реакции лежат в основе процесса горения? Самыми распространенными реакциями горения являются реакции взаимодействия веществ с кислородом. Например, при горении водорода происходит реакция



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  $\text{CO}_2$ , для водорода –  $\text{H}_2\text{O}$ , серы –  $\text{SO}_2$  и т. д.

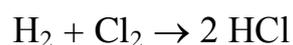
При невысоких температурах ( $T \approx 500\text{--}700 \text{ K}$ ) между горючим и кислородом может происходить медленная реакция – окисление. Например, метан окисляется до метилового спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), который в дальнейшем может окисляться до альдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), а альдегид до муравьиной кислоты ( $\text{HCOOH}$ ). Все эти реакции экзотермические (происходят с выделением тепла). Однако скорость выделения тепла в такой реагирующей смеси недостаточна для поддержания температуры реакции ( $500\text{--}700 \text{ K}$ ). Поэтому для того, чтобы в такой системе происходило окисление, реагирующую

смесь необходимо подогревать, 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 реакционную смесь больше подогревать 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 одного вещества. Примером этого 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.

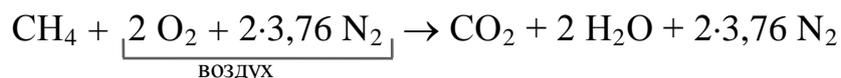
В табл. 1.1 приведены максимальные значения температур пламени, измеренные при сгорании веществ в смеси с кислородом и воздухом.

Таблица 1.1

№ п/п	Горючее вещество	Температура пламени, °С*	
		горение в кислороде	горение в воздухе
1	Водород (H <sub>2</sub> )	2660	2045
2	Метан (CH <sub>4</sub> )	2930	1875
3	Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	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 излучается 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.

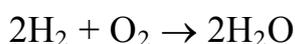
Любая химическая реакция, в том числе и реакция горения, происходит с разрывом химических связей в молекулах исходных реагирующих веществ и с образованием новых химических связей в продуктах реакции. Для разрыва химической связи необходимо затратить определенное количество энергии, а при образовании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

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

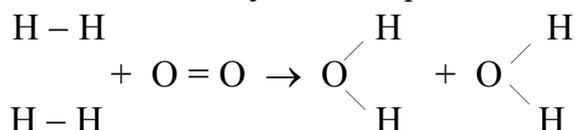
Таблица 1.2

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 таблицей 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  $n_{\text{H}_2}$  – 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 химической 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. 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.

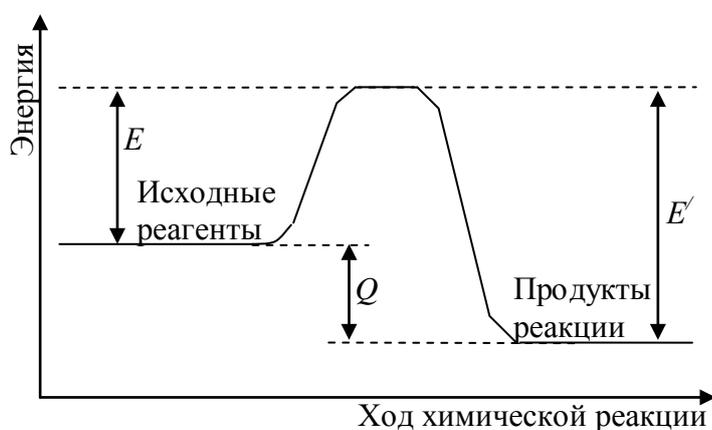


Рис. 1.1. Энергетическая схема химической реакции

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, моль/(м<sup>3</sup>·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  $C_{\text{H}_2}$  и  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  – концентрации водорода и воды в моль/м<sup>3</sup>.

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

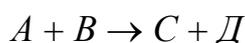
$$W = K C_{AB}, \quad (1.3)$$

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



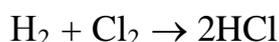
Для бимолекулярной реакции типа



скорость химической реакции пропорциональна концентрациям компонентов  $A$  и  $B$

$$W = K \cdot C_A C_B \quad (1.4)$$

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

$$W = K C_A C_B^2 \quad (1.5)$$

или

$$W = K C_A^2 C_B \quad (1.6)$$

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 уравнению (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.

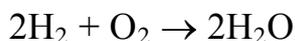
Тогда уравнение для скорости, например, реакции второго порядка примет следующий вид:

$$W = K_0 C_A C_B \exp(-E/RT). \quad (1.9)$$

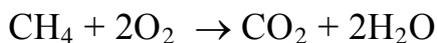
В таком виде уравнение для скорости химической реакции называют уравнением Аррениуса. Уравнением Аррениуса могут быть описаны не только реакции простых типов (мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные), но и более сложные реакции, проходящие через несколько промежуточных стадий.

### 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.2). Молекулярные реакции более тяжелых углеводородов ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , ...) 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 высокорекреационно-способными (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 статическом 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 (высокорекреационно-способной). Отметим, что радикалы, как и атомы, в целом нейтральны, т. е. не имеют электрического заряда. Количество электронов и протонов у них одинаково.

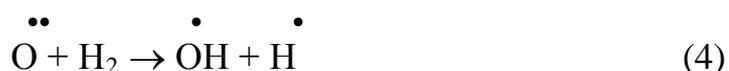
Количество образующихся радикалов в реагирующей системе обычно мало и поэтому они находятся в основном в окружении молекул. Образовавшийся гидроксильный радикал легко вступает в реакцию с молекулой водорода



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 (ОН) 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  $\text{H}_2\text{O}$  (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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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:

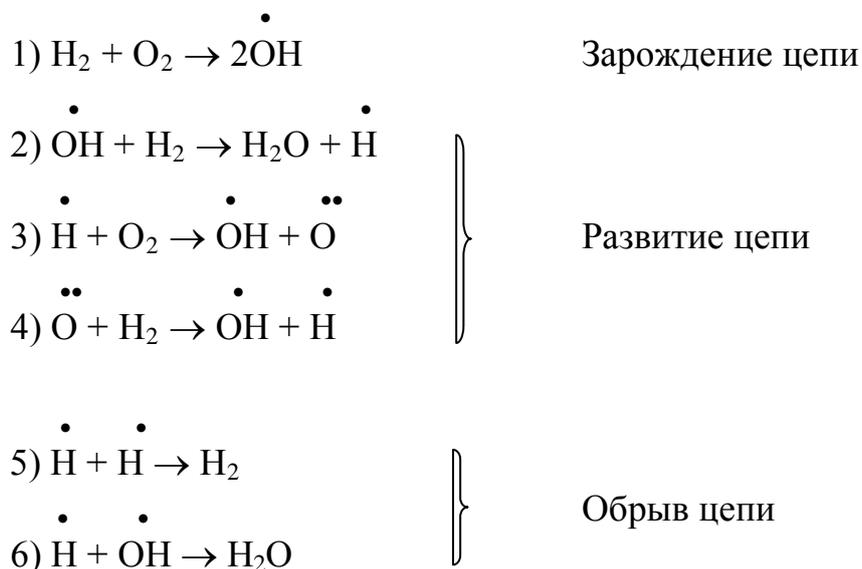


или



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

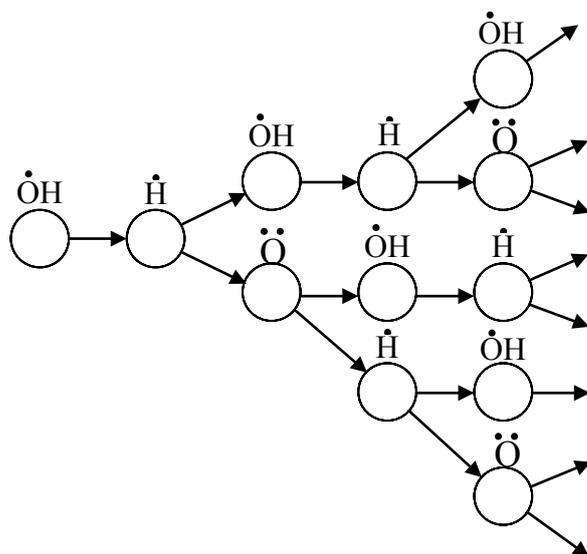
Итак, механизм химических превращений при окислении водорода в целом выглядит так:



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

значение даже  $10^5$ . 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  $\text{OH}$ , реагируя с молекулой водорода по реакции (2), дает атом водорода и молекулу продукта ( $\text{H}_2\text{O}$ ). В результате реакции атома водорода с молекулой кислорода (реакция 3) появляются две активные частицы  $\text{OH}$  и  $\text{O}$ . При реакции атома кислорода с молекулой водорода образуются также две активные частицы  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ . Эти химические превращения продолжают повторяться.

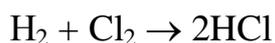


При химических взаимодействиях атома водорода с молекулой кислорода и атома кислорода с молекулой водорода (реакции 3 и 4) число активных частиц увеличивается – это называют *разветвлением цепей*.

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

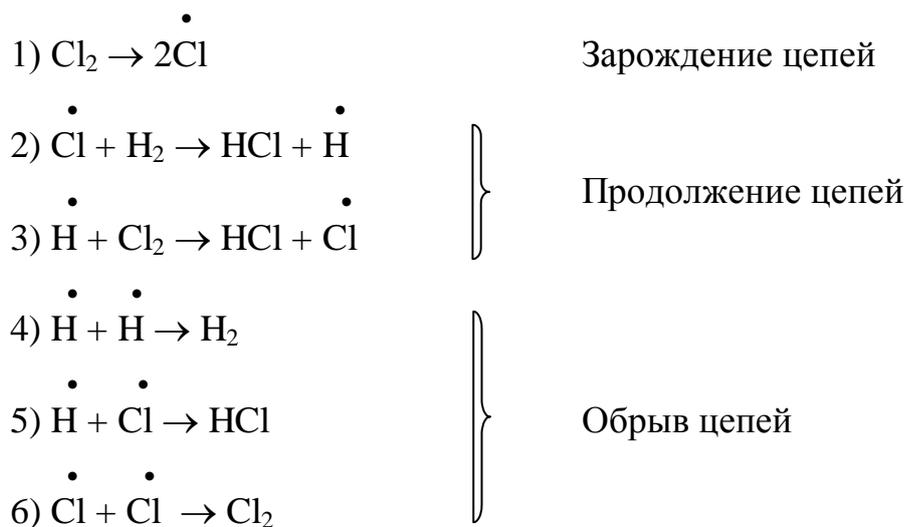
За исследования и объяснения механизма реакции окисления водорода ученым Н.Н. Семенову (СССР) С.М. Хиншельвуду (Великобритания) в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия.

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

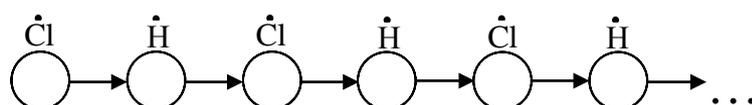


также протекают с участием активных частиц. Механизм этой реакции был установлен в начале XX века немецкими учеными М.Боденштейном и В.Нернстом.

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  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , а цепи обрываются при встрече двух активных частиц.



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



их длина может достигать значений  $10^3 \div 10^5$ .

Подобный механизм реакции горения имеет место и при горении углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ...) 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 величины 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 нижней 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

$$q_+ = W Q_{\text{н}}, \quad (1.11)$$

где  $W$ ,  $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$ , а  $Q_{\text{н}}$ ,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ .

#### 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 из себя металлическую трубку, подадим с небольшой скоростью горючий газ метан ( $\text{CH}_4$ ). Если к срезу горелки поднести источник зажигания, то газ воспламенится и над срезом горелки установится пламя (рис. 1.2).

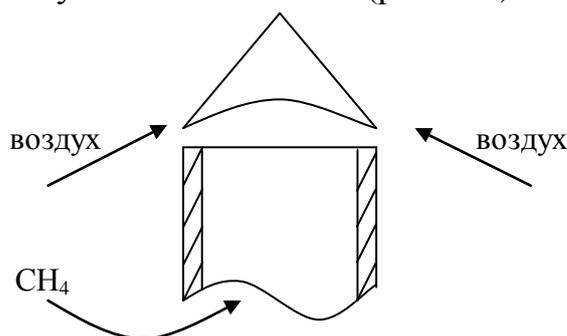


Рис.1.2. Диффузионное горение метана

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  $\Delta m_{\text{CH}_4}$  – 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 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 (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.

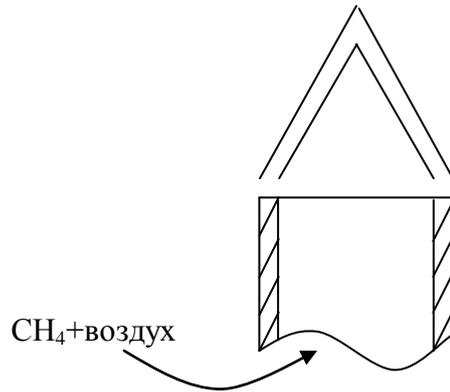


Рис. 1.3. Кинетическое горение метана

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 газозвудушная смесь.

Кинетическому горению свойственно более полное сгорание, более высокая скорость горения и как следствие этого 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 и 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 ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2$ , ...), 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 имеет место 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 угле-

рода 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 этого 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 диффузионных, так и для кинетических пламен. 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, например, 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 газозооной 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 большое 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 называют 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 дисперсионной газообразной среде (продуктах горения), называется *дымом*. Размер частиц дисперсной фазы дыма колеблется в пределах ( $10^{-8} \div 10^{-5}$ ) 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 этого, 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, CO<sub>2</sub> 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 темпера-

туру 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 CO<sub>2</sub> 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/м<sup>2</sup>, от пламени определяется законом Стефана-Больцмана

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

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

$\sigma$  – константа Стефана-Больцмана,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);

T – температура пламени, К.

Излучательная способность пламени ( $\varepsilon$ ) 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 <sub>3</sub> ОН	37,5	50,0	12,5	Голубое
Окись углерода	СО	43,0	57,0	-	Голубое
Этиловый спирт	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	52,2	34,8	13,0	Светящееся
Ацетон	С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub> О	62,0	27,6	10,4	Коптящее
Бензол	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	92,3	-	7,7	Коптящее
Ацетилен	С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	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 этого, 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 $Q_H$
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.

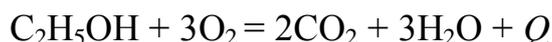
Если при взрывном процессе в кинетическую энергию переходит потенциальная химическая энергия, то такие взрывы относят к *химическим взрывам*.

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. Это имеет место при взрыве атомных и водородных бомб, а также термоядерных взрывах, происходящих временами 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. Физическая 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 на

атомном реакторе, контакте с ней расплавленной стали в литейном цехе или расплава солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ) 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  $10^{-2} \div 10^{-3}$  с. Так как взрывные процессы очень скоротечны, то мощность взрыва может достигать колоссальных величин. Мощность химических взрывов оценивается в  $(8-15) \cdot 10^7$  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  $(0,12-0,2) \cdot 10^5$  Па.

## Глава 2

# МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ГОРЕНИЯ

## 2.1. ЗАДАЧИ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ГОРЕНИЯ

*Горение*, в том числе и горение, которое сопровождается взрывом, есть совокупность физических и химических процессов. Физические и химические процессы, происходящие при горении, подчиняются фундаментальным законам природы: закону сохранения количества вещества и закону сохранения энергии.

При составлении материального и теплового балансов рассматривают только начальное и конечное состояния системы, исходя из постулата, что какие бы изменения с системой не происходили, ее масса и полная энергия не изменяются.

Составляя и анализируя материальный и тепловой балансы горения с позиции фундаментальных законов природы, можно рассчитать:

- количество окислительной среды, необходимой для горения;
- количество продуктов горения;
- процентное содержание продуктов горения;
- теплоты сгорания вещества или смеси веществ;
- температуры горения;
- давление взрыва.

## 2.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ГОРЕНИЯ

### 2.2.1. Уравнение материального баланса горения

Типовое уравнение материального баланса горения имеет вид:

$$n_{\Gamma}|\Gamma| + n_{\text{O}}|\text{O}| + n_{\text{H}}|\text{H}| = \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{ПГ}i}|\text{ПГ}_i| + n_{\text{H}}|\text{H}| \quad (2.1)$$

где  $|\Gamma|$  – химическая формула горючего вещества;

$|\text{O}|$  – химическая формула окислителя;

$|\text{H}|$  – химическая формула негорючего вещества;

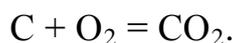
$|\text{ПГ}_i|$  – химическая формула  $i$ -го вещества, образовавшегося в результате химической реакции горения;

$n_{\Gamma}$ ,  $n_{\text{O}}$ ,  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{ПГ}i}$ , – количество горючего, окислителя, негорючего и  $i$ -тых веществ, образовавшихся в результате химической реакции горения.

Как видно из уравнения (2.1), основой для составления уравнений материального баланса являются брутто-уравнения химической реакции горения:

$$n_{\Gamma}|\Gamma| + n_{\text{O}}|\text{O}| = \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{ПГ}i}|\text{ПГ}_i|.$$

Например, брутто-уравнение сгорания углерода до диоксида углерода записывается:



Брутто-уравнение сгорания водорода записывается:



Брутто-уравнение – это символическая запись исходного и конечного состояния реагирующей системы. Из брутто-уравнения не видно, какие промежуточные реакции могли иметь место. Однако при выполнении практических анализов и расчетов, базирующихся на материальном и тепловом балансах, как правило, достаточно использовать брутто-уравнения. Стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении рассчитываются с учетом выполнения закона сохранения вещества. Стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении реакции горения есть мольное количество того или иного вещества в уравнении материального баланса. Это позволяет рассчитывать такие характеристики горения, как теоретическое количество окислителя, необходимого для полного сгорания горючего, теоретическое количество окислительной среды, участвующей в процессе горения и теоретическое количество продуктов сгорания, образовавшихся в результате химической реакции горения.

Из брутто-уравнения сгорания углерода в кислороде имеем:  $n_{\Gamma} = 1$  моль,  $n_{\text{O}} = 1$  моль,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  моль. Из этого следует, что для сгорания 1 моля углерода до диоксида требуется 1 моль кислорода и при этом образуется 1 моль диоксида углерода.

Из брутто-уравнения сгорания водорода имеем:  $n_{\Gamma} = 1$  моль,  $n_{\text{O}} = 0,5$  молей,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  моль. Это означает, что для сгорания 1 моля водорода необходимо 0,5 молей кислорода, а в результате сгорания образуется 1 моль воды.

В отличие от брутто-уравнения химической реакции, в обобщенном уравнении материального баланса присутствуют негорючие вещества. Негорючие вещества не участвуют в химической реакции, но могут существенно влиять на физико-химические процессы, протекающие при горении (теплоемкость, теплопередача, скорость химической реакции). Смесь, состоящую из окислителя и негорючего вещества ( $n_{\text{O}}|\text{O}| + n_{\text{H}}|\text{H}|$ ), называют окислительной средой. При  $n_{\text{H}} = 0$  имеем окислительную среду, состоящую лишь из окислителя. Негорючие вещества могут являться и компонентом горючего, и после сгорания последнего негорючие вещества оказываются в продуктах сгорания.

Левую часть уравнения материального баланса называют горючей смесью



Новые химические вещества, образовавшиеся в результате химической реакции, и негорючие вещества составляют продукты горения:

$$\left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} |\text{ПГ}| + n_{\text{H}} |\text{H}| \right).$$

Зная процентное объемное содержание окислителя  $\varphi_{\text{O}}$  и негорючего вещества  $\varphi_{\text{H}}$  в окислительной среде, можно записать соотношение:

$$n_{\text{H}} = \frac{\varphi_{\text{H}}}{\varphi_{\text{O}}} n_{\text{O}}, \quad (2.2)$$

так как:

$$\varphi_{\text{O}} = \frac{n_{\text{O}} \cdot 100}{n_{\text{OH}} + n}, \quad (2.3, a)$$

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}} \cdot 100}{n_{\text{OH}} + n}. \quad (2.3, б)$$

С учетом соотношения (2.2) уравнение материального баланса (2.1) запишется:

$$n_{\text{Г}} |\text{Г}| + n_{\text{O}} |\text{O}| + \frac{\varphi_{\text{H}}}{\varphi_{\text{O}}} n_{\text{O}} |\text{H}| = \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} |\text{ПГ}_i| + \frac{\varphi_{\text{H}}}{\varphi_{\text{O}}} n_{\text{O}} |\text{H}| \quad (2.4)$$

Химические процессы при обычном горении и горении, сопровождающемся взрывом, имеют одну и ту же природу, описываются одинаковыми брутто-уравнениями. Поэтому уравнения материального баланса горения (2.1) или (2.4) являются типовыми уравнениями и для взрывного горения (взрыва).

### 2.2.2. Расчет теоретического количества окислительной среды для горения и продуктов горения

Рассчитывая теоретическое количество окислительной среды и продуктов горения, принимают, что окисление горючих веществ происходит до диоксидов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.).

Удельное теоретическое количество окислительной среды – это количество окислительной среды, необходимое для сгорания единицы количества горючего. Вид размерности (кмоль/кмоль;  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ) выбирается в зависимости от удобства расчетов. Отметим, что размерность в числителе относится к окислительной среде, размерность в знаменателе – к горючему.

Удельное теоретическое количество продуктов сгорания – это количество продуктов сгорания, образующихся при сгорании единицы количества горючего и расходе окислительной среды в количестве, равном теоретическому.

Удельное теоретическое количество продуктов сгорания может иметь размерность: кмоль/кмоль; м<sup>3</sup>/кг; м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Размерность в числителе относится к продуктам сгорания, а в знаменателе – к горючему.

Для удобства расчетов теоретического количества окислительной среды, необходимой для горения и продуктов сгорания, всю совокупность горючих веществ разделяют на три группы:

1. *Индивидуальные вещества.* К индивидуальным веществам относятся:  
 - горючие химические элементы, например: углерод, сера, водород и т. д.;  
 - химические соединения, имеющие общую химическую формулу: C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>, где *a*, *b*, *c* – соответствующее число атомов углерода, водорода, кислорода в молекуле горючего вещества. Например: метан (CH<sub>4</sub>), оксид углерода (CO), этиловый спирт (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O).

2. *Вещества сложного состава.* К веществам сложного состава относят такие вещества, как нефть, керосин, торф, древесина.

3. *Смесь газов.* Рассматривая горение смеси газов, будем иметь в виду смеси, состоящие из нескольких горючих газов. В составе смеси также могут быть окислитель и негорючие газы. Например, коксовый газ состава: H<sub>2</sub>~59 % (об.), CH<sub>4</sub>~25 % (об.), CO~6 % (об.); генераторный газ состава: CO~25 % (об.), N<sub>2</sub>~70 % (об.), CO<sub>2</sub>~5 % (об.).

### ***Расчет теоретического количества окислительной среды и продуктов горения при сгорании индивидуальных веществ***

Теоретическое количество окислительной среды и продуктов горения при сгорании индивидуальных веществ определяется непосредственно из уравнения материального баланса. Из уравнения материального баланса (2.4):

$$n_r |\Gamma| + n_o |\text{O}| + \frac{\varphi_H}{\varphi_o} n_o |\text{H}| = \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} |\text{ПГ}_i| + \frac{\varphi_H}{\varphi_o} n_o |\text{H}|$$

следует, что количество окислительной среды равно:

$$V_o^0 = \frac{n_o + \frac{\varphi_H}{\varphi_o} \cdot n_o}{n_r} = \frac{n_o \left( 1 + \frac{\varphi_H}{\varphi_o} \right)}{n_r} \quad (2.5, a)$$

или

$$V_o^0 = \frac{n_o \left( 1 + \frac{\varphi_H}{\varphi_o} \right) \cdot 22,4}{n_r M_r} \quad (2.5, б)$$

Теоретическое количество продуктов горения, включая негорючие вещества, составит:

$$V_{\text{пр}}^0 = \frac{1}{n_{\text{г}}} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} + \frac{\varphi_{\text{н}}}{\varphi_{\text{о}}} \cdot n_{\text{о}} \right) \quad (2.6, a)$$

или

$$V_{\text{пр}}^0 = \frac{22,4}{nM_{\text{г}}} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} + \frac{\varphi_{\text{н}}}{\varphi_{\text{о}}} \cdot n_{\text{о}} \right). \quad (2.6, б)$$

Формулы (2.5, б) и (2.6, б) применяются для расчетов, если горючим являются конденсированные вещества. В формулах (2.5) и (2.6):

$V_{\text{о}}^0, V_{\text{пр}}^0$  – теоретическое количество окислительной среды и продуктов горения, соответственно,  $\frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}; \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}; \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ ;

$n_{\text{о}}, n_{\text{г}}, n_{\text{пр}i}$  – стехиометрические коэффициенты при окислителе, горючем и  $i$ -ых продуктах горения, соответственно;

$\varphi_{\text{о}}, \varphi_{\text{н}}$  – концентрация в % (об.) окислителя и негорючего вещества в окислительной среде, соответственно;

22,4 – объем в  $\text{м}^3$ , занимаемый кмолем газа при нормальных условиях;

$M_{\text{г}}$  – атомная или молекулярная масса горючего.

### ***Расчет окислительной среды и продуктов горения при горении веществ сложного состава и смеси газов***

Вещества сложного состава (древесина, нефть, торф и т. п.) содержат в определенных соотношениях отдельные химические элементы: С, Н<sub>2</sub>, S, О<sub>2</sub> и т. д. Горение сложных веществ рассматривают как горение отдельных химических элементов, входящих в их состав. При определении суммарного количества окислительной среды и продуктов сгорания учитывается процентное содержание каждого химического элемента в составе вещества и наличие влаги.

При сгорании смеси газов материальный баланс горения составляется для каждого газа, входящего в состав смеси. Количество окислительной среды и продуктов сгорания рассчитывается для каждого компонента смеси, а при определении суммарного количества учитывается их процентное содержание в составе горючих веществ.

### **2.2.3. Материальный баланс горения в воздухе и расчет теоретического количества воздуха для горения и продуктов горения**

#### ***Уравнение материального баланса при горении в воздухе***

На пожарах в большинстве случаев окислителем является кислород воздуха. Поэтому для специалистов, работающих в области пожарной

безопасности, представляется целесообразным более подробно рассмотреть материальный баланс при горении в воздухе.

Содержание кислорода в воздухе составляет 21% объемных или 23% по массе. Для удобства выполнения расчетов азот воздуха объединяют с другими инертными газами и принимают концентрацию азота равной 79% по объему или 77% по массе. Это оправдано, так как содержание инертных газов (в основном аргона) в воздухе около 1,1% объемных.

Из приведенных данных следует, что отношение азота к кислороду в воздухе равно:

$$\frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{O_2}} = \frac{79\%}{21\%} = 3,76. \quad (2.7, a)$$

Учитывая, соотношение (2.2 и 2.7, a), можно записать:

$$\frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{O_2}} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = 3,76, \quad (2.7, б)$$

или

$$n_{N_2} = 3,76 n_{O_2}. \quad (2.7, в)$$

Соотношение (2.7, в) указывает на то, что при горении в воздухе в зону горения с одним молем кислорода поступает 3,76 молей азота.

Азот воздуха не участвует в химических реакциях горения. Однако его присутствие в зоне горения обязательно следует учитывать. Азот, присутствуя в зоне горения как нейтральный компонент, уменьшает вероятность столкновения молекул горючего с окислителем. На нагрев азота затрачивается значительное количество тепла, что приводит к снижению температуры в зоне химической реакции. Оба отмеченных фактора оказывают влияние на скорость химической реакции горения. Горение в воздухе протекает значительно медленнее, чем в среде чистого кислорода.

Принимая во внимание соотношение (2.7, б), уравнение материального баланса (2.4) для случая горения в воздухе запишется:

$$n_r |\Gamma| + \overbrace{n_{O_2} O_2 + 3,76 n_{O_2} N_2}^{\text{воздух}} = \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} + 3,76 n_{O_2} N_2 \quad (2.8)$$

Для удобства выполнения расчетов при составлении брутто-уравнения химической реакции берется 1 кмоль горючего. В этом случае стехиометрический коэффициент при горючем  $n_r = 1$ .

Из уравнения материального баланса (2.8) следует, что теоретический объем воздуха, который расходуется при сгорании индивидуальных веществ, равен:

$$V_B^0 = \frac{n_{O_2} + 3,76 n_{O_2}}{n_r} = \frac{4,76 n_{O_2}}{n_r}, \quad (2.9, a)$$

$$V_B^0 = \frac{(n_{O_2} + 3,76n_{O_2}) \cdot 22,4}{n M_r} = \frac{22,4 \cdot 4,76n_{O_2}}{n M_r}. \quad (2.9, б)$$

Количество продуктов сгорания, образующихся при горении индивидуального вещества, равно:

$$V_{пр}^0 = \frac{1}{n_r} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{прi} + 3,76 \cdot n_{O_2} \right), \quad (2.10, а)$$

$$V_{пр}^0 = \frac{22,4}{n M_r} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{прi} + 3,76 \cdot n_{O_2} \right). \quad (2.10, б)$$

В формулах (2.9) и (2.10):

$n_{O_2}$ ,  $n_r$ ,  $n_{пр}$  – стехиометрические коэффициенты при кислороде, горючем и  $i$ -ом веществе, образовавшемся при горении;

22,4 – объем в м<sup>3</sup>, занимаемый кмолем газа при нормальных условиях;

$M_r$  – атомная или молекулярная масса горючего.

При горении веществ сложного состава расчет воздуха и продуктов сгорания выполняют, учитывая, что в их состав входят не только горючие вещества, но и в достаточно большом количестве азот, влага, кислород. Наличие данных веществ в веществе сложного состава и определяет специфику расчета окислительной среды и продуктов горения.

Состав сложных веществ, определяют экспериментально по известным методикам и выражаются процентным содержанием в них того или иного компонента. Например, торф, который по массе используется в качестве топлива, содержит: [C] = 55 %, [H] = 5 %, [S] = 0,3 %, [O] = 30 %, [N] = 2 %, [W] = 0,7 %, [A] = 7 %, или на 1 кг вещества приходится 0,55 кг углерода, 0,05 кг водорода, 0,003 кг серы, 0,3 кг кислорода, 0,02 кг азота, 0,007 кг воды и 0,07 кг золы.

При горении сложных веществ, кислород, входящий в их состав, будет расходоваться на окисление углерода, водорода, серы. Таким образом, общий объем воздуха, необходимый для сгорания единицы массы вещества, будет складываться из объема воздуха, необходимого для сгорания каждого горючего элемента минус объем воздуха, соответствующего количеству кислорода, содержащегося в веществе:

$$V_B^0 = V_{B(C)}^0 \frac{[C]}{100} + V_{B(H_2)}^0 \frac{[H]}{100} + V_{B(S)}^0 \frac{[S]}{100} - V_{B(O_2)}^0 \frac{[O]}{100} \quad (2.11)$$

где  $V_{B(C,H_2,S)}^0$  – теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания соответствующего элемента, м<sup>3</sup>/кг;

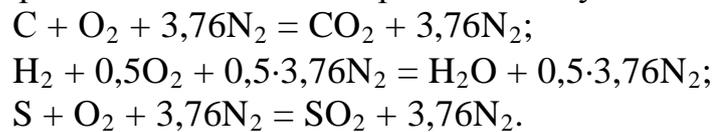
[C], [H], [S], [O] – содержание соответствующих элементов в горючем веществе, % (масс.);

$V_{\text{в}(\text{O}_2)}^0$  – объем воздуха, в котором содержится 1 кг кислорода.

В уравнении (2.11), произведение  $V_{\text{в}(\text{O}_2)}^0 \frac{[\text{O}]}{100}$  – есть количество воздуха, которое не было востребовано на горение в связи с наличием кислорода в веществе сложного состава.

Удельное теоретическое количество воздуха, необходимое для сгорания соответствующего элемента, можно рассчитать по формуле (2.9, б), используя уравнения материального баланса сгорания химических элементов.

Для наиболее распространенных горючих материалов такими химическими элементами являются углерод, водород, сера. Для данных элементов уравнения материального баланса сгорания в воздухе имеют вид:



Вычисления по формуле (2.9, б) дают следующие значения удельного теоретического расхода воздуха при сгорании углерода, водорода и серы:

$$V_{\text{в}(\text{C})}^0 = 8,89 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad V_{\text{в}(\text{H}_2)}^0 = 26,66 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad V_{\text{в}(\text{S})}^0 = 3,33 \text{ м}^3/\text{кг};$$

Объем воздуха  $V_{\text{в}(\text{O}_2)}^0$ , в котором содержится 1 кг кислорода, можно вычислить, принимая во внимание следующее рассуждение. Один кмоль кислорода имеет массу 32 кг и занимает объем  $22,4 \text{ м}^3$ . Так как соотношение кислорода к азоту в воздухе равно 3,76, то 32 кг кислорода будет содержаться в объеме, равном  $(1+3,76) \cdot 22,4 \text{ м}^3$ . Тогда:

$$V_{\text{в}(\text{O}_2)}^0 = \frac{4,76 \cdot 22,4}{32} = 3,33 \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (2.12)$$

Подставив полученные значения  $V_{\text{в}(\text{C})}^0$ ,  $V_{\text{в}(\text{H}_2)}^0$ ,  $V_{\text{в}(\text{S})}^0$ ,  $V_{\text{в}(\text{O}_2)}^0$  в уравнение (2.11), получим:

$$\begin{aligned} V_{\text{в}}^0 &= 8,89 \frac{[\text{C}]}{100} + 22,66 \frac{[\text{H}]}{100} + 3,33 \frac{[\text{S}]}{100} - 3,33 \frac{[\text{O}]}{100} = \\ &= 0,267 \frac{[\text{C}]}{\text{кг}} + \left[ \quad \right] + \frac{[\text{S}] - [\text{O}]}{8} \text{ м}^3. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Теоретическое количество продуктов сгорания веществ сложного состава будет складываться из количества продуктов сгорания, образующихся при сгорании горючих химических элементов (углерод, водород, сера) и негорючих компонентов (азот, влага, кислород, входящий в состав сложного вещества), способных при горении перейти в продукты сгорания.

В продуктах сгорания могут находиться:

- диоксид углерода, образовавшийся при сгорании углерода;
- водяной пар, образовавшийся при сгорании водорода;
- диоксид серы, образовавшийся при сгорании серы;
- азот, поступивший из воздуха в процессе горения.

Здесь надо отметить, что кислород, содержащийся в сложном веществе и участвующий в окислительном процессе при горении, будет снижать объем потребляемого воздуха для горения, а значит, в продуктах горения будет меньше азота воздуха.

Кроме вышеперечисленных веществ в общем объеме продуктов сгорания могут быть:

- азот, выделившийся из горючего вещества сложного состава;
- водяной пар, образовавшийся из влаги, содержащейся в сложном веществе.

Суммарное теоретическое количество продуктов сгорания будет равно:

$$\sum V_{\text{пр}}^0 = V_{\text{CO}_2}^0 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + V_{\text{SO}_2}^0 + V_{\text{N}_2}^0 \quad (2.14)$$

где  $V_{\text{в}(\text{CO}_2)}^0, V_{\text{в}(\text{SO}_2)}^0$  – количество диоксида углерода и серы в продуктах горения;

$V_{\text{в}(\text{H}_2\text{O})}^0$  – количество пара, образовавшегося при горении и испарении влаги из вещества сложного состава;

$V_{\text{в}(\text{N}_2)}^0$  – количество азота, поступившего из воздуха и вещества сложного состава.

Удельный объем каждого продукта сгорания ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}, \text{N}_2$ ), образующегося при сгорании химических элементов в воздухе, можно рассчитать, используя соотношение (2.10, б). С учетом процентного содержания химических элементов в веществе сложного состава соотношение (2.10, б) запишется:

$$V_{\text{пр}}^0 = V_{\text{пр}i}^0 + V_{\text{N}_2}^0 = \frac{22,4}{n_{\text{r}i} \cdot M_{\text{r}i}} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} \cdot \frac{[\Gamma_i]}{100} + 3,76n_{\text{O}_2} \cdot \frac{[\Gamma_i]}{100} \right), \quad (2.15)$$

где

$$V_{\text{пр}i}^0 = \frac{22,4 \Gamma_i n_i}{n_{\text{r}i} \cdot M_{\text{r}i} \cdot 100} \quad (2.16, a)$$

$$V_{\text{N}_2}^0 = \frac{22,4 \cdot 3,76 n_{\text{O}_2} \cdot [\Gamma_i]}{n_{\text{r}i} \cdot M_{\text{r}i} \cdot 100} \quad (2.16, б)$$

В формулах (2.15) и (2.16):

$V_{\text{пр}i}^0$  – объем  $i$ -го вещества в продуктах сгорания, образовавшегося при горении  $i$ -го химического элемента;

$V_{N_2}^0$  – объем азота в продуктах сгорания при горении  $i$ -го химического элемента;

$[Г_i]$  – процентное (по массе) содержание  $i$ -го горючего химического элемента;

$n_{\text{пр}i}$ ,  $n_{O_2}$ ,  $n_{Гi}$  – стехиометрические коэффициенты при  $i$ -ом веществе, образовавшемся при горении кислороде и  $i$ -ом горючем химическом элементе;

$M_{Гi}$  – атомная масса  $i$ -го химического элемента.

Преобразования (2.15) в (2.16, а) и (2.16, б) выполнены для удобства дальнейших расчетов. Например, если в веществе сложного состава содержание углерода равно  $[C]$  %, то объем продуктов сгорания ( $CO_2$  и  $N_2$ ), рассчитанный по формулам (2.16, а) и (2.16, б) составит:

$$V_{\text{пр}(CO_2)}^0 = \frac{n_{CO_2} \cdot 22,4}{n_C \cdot M_C} \cdot \frac{[C]}{100} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 0,012} \cdot \frac{[C]}{100} = 1,86 \frac{[C]}{100}, \frac{M^3}{\text{кг}},$$

$$V_{\text{пр}(N_2)}^0 = \frac{n_{N_2} \cdot 22,4}{n_C \cdot M_C} \cdot \frac{[C]}{100} = \frac{3,76 \cdot 22,4}{1 \cdot 0,012} \cdot \frac{[C]}{100} = 7 \frac{[C]}{100}, \frac{M^3}{\text{кг}}.$$

В табл. 2.1 приведены соотношения для расчета удельного объема каждого продукта сгорания при горении того или иного химического элемента, входящего в состав сложного вещества.

Удельное количество негорючих веществ (пары влаги, азот), поступающих в продукты сгорания, с учетом их процентного содержания в веществе сложного состава, можно оценить, принимая во внимание, что при нормальных условиях один кмоль вещества занимает объем  $22,4 \text{ м}^3$  и его масса равна атомной или молекулярной массе. Это можно выразить в виде соотношения:

$$V_{\text{нги}}^0 = \frac{22,4[H_i]}{M_{\text{нги}} \cdot 100}, \frac{M^3}{\text{кг}}, \quad (2.17, a)$$

где  $M_{\text{нги}}$  – атомная или молекулярная масса  $i$ -го негорючего вещества;

$[H_i]$  – процентное (по массе) содержание негорючего вещества.

Если негорючим компонентом вещества сложного состава является азот, то соотношение (2.17, а) запишется:

$$V_{N_2}^0 = \frac{22,4}{28} \left[ \frac{N}{100} \right] = 0,8 \left[ \frac{N}{100} \right], \frac{M^3}{\text{кг}}. \quad (2.17, б)$$

Как уже отмечалось, если в веществе сложного состава имеется кислород, то он расходуется на окисление горючих химических элементов. Из соотношения (2.12) следует, что участие кислорода в окислительном процессе в количестве 1 кг уменьшает расход воздуха на горение на величину  $3,33 \text{ м}^3$ . В воздухе объемом  $3,33 \text{ м}^3$  содержится 79 % азота. Из этого

Таблица 2.1

**Основные соотношения для расчета удельного количества продуктов сгорания  
при горении вещества сложного состава**

Компоненты и их содержание в веществе		Удельное количество продуктов сгорания, м <sup>3</sup> /кг			
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Горючие компоненты	Углерод [C], %	$\frac{n_{CO_2} 22,4 [C]}{n_C M_C} = 1,86 \frac{[C]}{100}$			$\frac{1 \cdot 3,76 \cdot 22,4 [C]}{n_C \cdot M_C} = 7 \frac{[C]}{100}$
	Водород [H], %		$\frac{n_{H_2O} 22,4 [H]}{n_{H_2} M_{H_2}} = 11,2 \frac{[H]}{100}$		$\frac{0,5 \cdot 3,76 \cdot 22,4 [H]}{n_{H_2} \cdot M_{H_2}} = 21 \frac{[H]}{100}$
	Сера [S], %			$\frac{n_{SO_2} 22,4 [S]}{n_S M_S} = 0,7 \frac{[S]}{100}$	$\frac{1 \cdot 3,76 \cdot 22,4 [S]}{n_S \cdot M_S} = 2,63 \frac{[S]}{100}$
Негорючие компоненты	Азот [N], %				$\frac{22,4 [N]}{M_{N_2}} = 0,8 \frac{[N]}{100}$
	Влага [W], %		$\frac{22,4 [W]}{M_{H_2O}} = 1,24 \frac{[W]}{100}$		
	Кислород [O], %				$-2,63 \frac{[O]}{100}$
Удельное количество CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>		$1,86 \frac{[C]}{100}$	$11,2 \frac{[H]}{100} + 1,24 \frac{[W]}{100}$	$0,7 \frac{[S]}{100}$	$7 \frac{[C]}{100} + 21 \frac{[H]}{100} + 2,63 \frac{[S]}{100} + 0,8 \frac{[N]}{100} - 2,63 \frac{[O]}{100}$

следует, что при участии в окислительном процессе 1 кг кислорода, азота поступит в продукты горения меньше на величину, равную:

$$\Delta V_{N_2}^0 = 3,33 \frac{79}{100} = -2,63, \frac{M^3}{кг}.$$

При пересчете на количество кислорода, присутствующего в веществе сложного состава, получим:

$$\Delta V_{N_2}^0 = -2,63 \frac{[O]}{100}, \frac{M^3}{кг}.$$

Знак минус перед соотношением указывает, что данное количество азота надо вычесть из теоретически рассчитанного количества азота.

В табл. 2.1 приведены соотношения для расчета удельного объема того или иного негорючего компонента, поступающего в продукты сгорания из сложного вещества.

Таким образом, количество веществ в продуктах сгорания будет составлять

$$V_{CO_2}^0 = 1,86 \frac{[C]}{100}, \frac{M^3}{кг}; \quad (2.19, a)$$

$$V_{H_2O}^0 = 11,2 \frac{[H]}{100} + 1,24 \frac{W}{100}, \frac{M^3}{кг}; \quad (2.19, б)$$

$$V_{SO_2}^0 = 0,7 \frac{[S]}{100}, \frac{M^3}{кг}; \quad (2.19, в)$$

$$V_{N_2}^0 = \frac{1}{100} (7[C] + 21[H] + 2,63[S] + 0,8[N] - 2,63[O]), \frac{M^3}{кг}. \quad (2.19, г)$$

Выполнив расчеты по данным формулам и подставив полученные значения в формулу (2.14), получим суммарное теоретическое количество продуктов сгорания.

При горении смеси газов методология расчета воздуха для горения и продуктов горения аналогична расчетам, выполняемым для веществ сложного состава. Это связано с тем, что в смеси газов может находиться свободный кислород, кислород, входящий в молекулу горючего газа, влага, азот и другие негорючие газы (инертные).

При расчете количества воздуха, продуктов сгорания составляются уравнения материального баланса горения для каждого газа, входящего в состав смеси газов.

При горении газовых смесей удельный объем воздуха, который необходим для горения, будет равен сумме удельного расхода воздуха, затрачиваемого на горение каждого газа, входящего в состав смеси, минус количество воздуха, которое не было востребовано на горение в связи с наличием кислорода в смеси газов.

Теоретический удельный объем воздуха, необходимый для горения смеси с учетом процентного содержания каждого компонента в смеси будет равен:

$$V_B^0 = V_{B(1)}^0 \cdot \frac{\varphi_1}{100} + V_{B(2)}^0 \cdot \frac{\varphi_2}{100} + \dots + V_{B(k)}^0 \cdot \frac{\varphi_k}{100} - V_{B(O)}^0 \cdot \frac{\varphi_{O_2}}{100}, \quad (2.20, a)$$

где  $V_B^0$  – теоретический объем воздуха, который необходим для сгорания газовой смеси;

$V_{B(1)}^0, V_{B(2)}^0, V_{B(k)}^0$  – теоретический объем воздуха, который необходим для сгорания  $j$ -го газа, входящего в состав смеси;

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_k$  – процентное (объемное) содержание  $j$ -го горючего газа в смеси;

$\varphi_{O_2}$  – процентное (объемное) содержание кислорода в смеси;

$V_{B(O_2)}^0$  – объем воздуха, в котором содержится один кмоль кислорода.

Произведение  $V_{B(O_2)}^0 \cdot \frac{\varphi_{O_2}}{100}$  в уравнении (2.20, а) есть количество воздуха, которое не было востребовано на горение в связи с наличием кислорода в смеси газов. Отметим:

- в уравнении (2.20, а) теоретический объем воздуха, расходуемый на горение каждого газа, входящего в состав смеси, может быть выражен через соотношение (2.9, а), которое получено для индивидуальных веществ;

- один кмоль кислорода, находящийся в составе смеси, заменяет 4,76 кмоль воздуха.

Тогда уравнение (2.20, а) можно записать:

$$V_B^0 = \frac{4,76n'_{O_2}}{n_{r_1}} \frac{\varphi_1}{100} + \frac{4,76n''_{O_2}}{n_{r_2}} \frac{\varphi_2}{100} + \dots + \frac{4,76n^k_{O_2}}{n_{z_k}} \frac{\varphi_k}{100} - 4,76 \frac{\varphi_{O_2}}{100}, \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}, \quad (2.20, б)$$

где  $n'_{O_2}, n''_{O_2}, n^k$  – стехиометрические коэффициенты при кислороде в уравнении материального баланса горения  $j$ -го газа, входящего в состав смеси.

После несложных преобразований уравнение (2.20, б) можно привести к виду:

$$V_{B(см)}^0 = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} \varphi_j \cdot \beta_j - \varphi_{O_2}}{21 \text{ кмоль}}, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}, \quad (2.20, в)$$

где  $\beta_j = \frac{n_{O_2}}{n_j}$  – удельное количество кислорода, т. е. количество кислорода, необходимое для окисления одного моля  $j$ -го горючего;

$n_{O_2}$  – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении материального баланса горения  $j$ -го газа;

$n_{rj}$  – стехиометрический коэффициент в уравнении материального баланса при  $j$ -ом горючем газе.

При горении газовых смесей удельное количество продуктов сгорания будет равно сумме продуктов сгорания от каждого газа, входящего в состав смеси. Необходимо учитывать наличие кислорода в составе смеси, так как он участвует в процессе горения. При этом уменьшается количество воздуха, необходимого для полного сгорания газов и, как следствие, уменьшается поступление азота воздуха в продукты сгорания. Принимается, что негорючие (инертные) газы, входящие в состав смеси, переходят в продукты горения. Из этого следует, что теоретический удельный объем продуктов горения при сгорании смеси газов будет равен:

$$V_{\text{пр}}^0 = \sum_{j=1}^{j=k} V_{\text{пр}j}^0 - \Delta V_{N_2}^0 + \sum_{i=1}^{i=k} V_{\text{ни}i}^0, \quad (2.21)$$

где  $V_{\text{пр}j}^0$  – объем продуктов сгорания, который образуется при горении  $j$ -го горючего газа;

$\Delta V_{N_2}^0$  – объем азота, который не поступил в продукты сгорания с воздухом в связи с наличием кислорода в газовой смеси;

$V_{\text{ни}i}^0$  – объем негорючего газа, который поступил в продукты сгорания.

Количество продуктов сгорания, образовавшихся при горении  $j$ -го газа, входящего в состав смеси, можно рассчитать по формуле (2.10, а) с учетом концентрации данного газа в смеси. Формула (2.10, а) применительно к горению газов, входящих в состав смеси, запишется:

$$V_{\text{пр}j}^0 = \frac{\varphi_j}{100} \left( \sum_{i=1}^{i=k} n_{\text{пр}i} + 3,76 n_{O_2} \right), \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}, \quad (2.22)$$

где  $V_{\text{пр}j}^0$  – объем продуктов сгорания, которые образовались при горении  $j$ -го горючего газа;

$\varphi_j$  – концентрация  $j$ -го газа в смеси, % (об.);

$n_{rj}$ ,  $n_{\text{пр}i}$ ,  $n_{O_2}$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении материального баланса горения  $j$ -го газа, соответственно: при горючем газе,  $i$ -ом веществе, образовавшемся при горении, и кислороде.

Удельный объем азота, который не поступил в продукты сгорания, будет равен:

$$\Delta V_{N_2}^0 = 3,76 \frac{\varphi_{O_2}}{100}, \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}. \quad (2.23)$$

Данное соотношение является следствием процентного содержания азота в составе воздуха.

Удельный объем негорючего газа, поступившего в продукты сгорания, равен количеству негорючего газа в единице объема исходной смеси, т. е.

$$V_{ni}^0 = 1 \frac{\varphi_{ni}}{100}, \frac{\text{кмоль}}{\text{кмоль}}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}. \quad (2.24)$$

где  $\varphi_{ni}$  – концентрация  $i$ -го негорючего газа в горючей смеси.

После вычисления значений  $V_{пгj}^0$ ,  $\Delta V_{N_2}^0$ ,  $V_{ni}^0$  по формулам (2.22) – (2.24), используя уравнение (2.21), определяют общий объем продуктов сгорания.

Состав продуктов горения, т. е. процентное содержание  $i$ -го вещества в продуктах горения, определяется по формуле:

$$\varphi_{пги} = \frac{V_{пги}^0}{V_{пг}^0} \cdot 100, \quad (2.25)$$

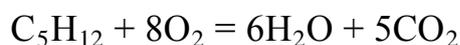
где  $\varphi_{пги}$  – процентное (объемное) содержание  $i$ -го компонента в продуктах горения;

$V_{пги}^0$  – объем  $i$ -го вещества в продуктах горения;

$V_{пг}^0$  – полный объем продуктов горения.

#### 2.2.4. Расход окислительной среды (воздуха) в процессе горения

При пожаре горение может протекать при различных соотношениях окислительной среды (воздуха) и горючего. Если на горение расходуется теоретическое количество окислительной среды (воздуха), то в зоне горения образуется смесь стехиометрического состава. Смеси стехиометрического состава – это смеси, у которых соотношение количества горючего и окислителя равно отношению стехиометрических коэффициентов при горючем и окислителе в брутто-уравнении. Например, в брутто-уравнении горения пентана в кислороде

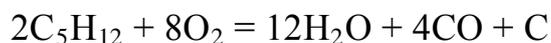


соотношение коэффициентов  $n_r / n_{O_2} = 1/8$ . Это означает, что в смеси стехиометрического состава на 1 кмоль пентана должно приходиться 8 кмоль кислорода или на 1 м<sup>3</sup> пентана 8 м<sup>3</sup> кислорода.

В смесях стехиометрического состава происходит полное сгорание горючего. Окисление химических элементов происходит до диоксидов.

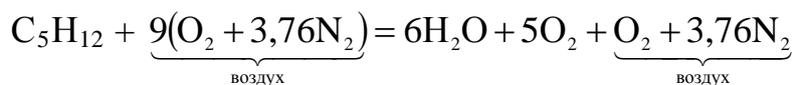
Горючие смеси, в которых соотношение горючего и окислителя от-лично от стехиометрического, подразделяются на богатые и бедные смеси.

*Богатые смеси* – это смеси, в которых избыток горючего и недостаток окислителя. При горении богатых смесей окислителя недостаточно для окисления всех химических элементов до диоксидов. Поэтому в этом случае образуются не только диоксиды, но и оксиды. Возможно и неполное сгорание вещества. Например, в смеси состава



в связи с недостатком кислорода часть углерода окислилась до оксида, а часть углерода осталась неокисленной. В данной смеси для полного окисления недостает 8 молей кислорода.

*Бедные смеси* – это смеси, в которых недостаточно горючего, но избыток окислителя. Например, смесь состава:



При горении бедных смесей так же, как и при горении смесей стехиометрического состава, происходит окисление до диоксидов. Но в отличие от смесей стехиометрического состава при горении бедных смесей в продуктах горения оказывается невостребованный окислитель (воздух).

Смеси стехиометрического состава имеют оптимальное соотношение горючего и окислителя. Поэтому при горении смесей стехиометрического состава выделяется максимальное количество тепла. Температура горения имеет максимальное значение. Смеси стехиометрического состава являются наиболее пожароопасными по сравнению со смесями, имеющими другое соотношение горючего и окислителя. Какая смесь будет образовываться в зоне горения зависит от количества окислительной среды (воздуха) и количества горючего, поступающего в зону горения. Для характеристики степени обеспечения горения окислительной средой используется понятие – коэффициент избытка (недостатка) окислительной среды. *Коэффициент избытка (недостатка) окислительной среды* – это отношение удельного практического количества окислительной среды, поступающего в зону горения к удельному теоретическому:

$$\frac{V_{o(v)}}{V_{o(v)}^0} = \alpha \quad (2.26)$$

где  $V_{o(v)}$  – практическое количество окислительной среды (воздуха), поступающей в зону горения;

$V_{o(v)}^0$  – теоретическое количество окислительной среды (воздуха);

$\alpha$  – коэффициент избытка окислительной среды (воздуха).

Из соотношения (2.26) следует, что для смесей стехиометрического состава  $\alpha = 1$ , для богатых смесей  $\alpha < 1$ , для бедных смесей  $\alpha > 1$ .

Разность между практическим и теоретическим количеством окислительной среды (воздуха) называется *избытком окислительной среды*  $\Delta V_o$ :

$$\Delta V_{o(B)} = V_{o(B)} - V_{o(B)}^0. \quad (2.27, a)$$

Преобразовав соотношение (2.26) к виду:  $V_{o(B)} = \alpha V_{o(B)}^0$  и подставив его в (2.27, a), получим:

$$\Delta V_{o(B)} = V_{o(B)}^0 (\alpha - 1). \quad (2.27, б)$$

Избыток окислительной среды (воздуха) не будет востребован в процессе горения и окажется в продуктах горения. В этом случае практическое количество продуктов сгорания  $V_{пр}$  составит:

$$V_{пр} = V_{пр}^0 + \Delta V_{o(B)}, \quad (2.28, a)$$

с учетом соотношения (2.27):

$$V_{пр} = V_{пр}^0 + V_{o(B)}^0 (\alpha - 1). \quad (2.28, б)$$

При горении в избытке воздуха в продуктах горения будет содержаться кислород в количестве:

$$V_{O_2} = 0,21 \Delta V_o, \quad (2.29)$$

а количество азота составит:

$$V_{N_2} = 0,79 (V_B^0 + \Delta V_o). \quad (2.30)$$

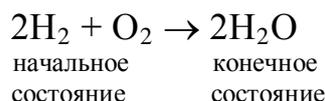
Следует отметить, что достаточно точно проанализировать параметры горения (объем, состав продуктов горения, количество выделившегося тепла и температура горения) можно только для случаев  $\alpha \geq 1$  (стехиометрическая и бедная смесь). Для богатых смесей ( $\alpha < 1$ ) выполнить такой анализ достаточно проблематично из-за сложности кинетики образования продуктов горения.

## 2.3. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

### 2.3.1. Термохимия процесса горения. Теплота сгорания

Количество теплоты, выделяющееся при горении вещества, называется *теплотой сгорания*. Теплота сгорания равна тепловому эффекту химической реакции горения. Во введении при рассмотрении энергетической схемы химической реакции было установлено, что тепловой эффект химической реакции не зависит от того пути, по которому идет химическая реакция, а зависит только от начального и конечного состояния системы. При расчете и экспериментальном определении теплоты сгорания начальное и конечное состояние системы рассматривается при одинаковой

температуре (обычно при стандартной, равной 293 К). Таким образом, например, при горении водорода:



в начальном состоянии имеем 2 моля водорода и 1 моль кислорода при температуре 298 К, в конечном состоянии имеем 2 моля воды также при температуре 298 К. Теплота сгорания, т. е. количество теплоты, которое выделяется в результате такого превращения системы, будет равно изменению энтальпии системы в начальном и конечном состояниях:

$$Q = -\Delta H, \quad (2.31)$$

где  $Q$  – теплота сгорания;

$-\Delta H$  – изменение энтальпии системы.

В уравнении (2.31)  $\Delta H$  взято с минусом, так как в химической реакции система теряет энергию. При этом необходимо обратить внимание на два обстоятельства.

1. При переходе системы из начального состояния в конечное меняется число молей системы. А это означает, что если начальное и конечное состояния рассматриваются при одинаковых давлениях, то в результате перехода системы из одного состояния в другое изменится ее объем. Если принять неизменным объем системы, то в ней изменится давление. Изменение теплосодержания (энтальпии) системы согласно первому закону термодинамики равно изменению внутренней энергии и работе совершенной системы по изменению объема:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad (2.32)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии, происходящее в результате химического превращения;

$P$  – давление в системе;

$\Delta V$  – изменение объема в ходе химической реакции.

Если переход из начального состояния в конечное происходит при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ), то

$$\Delta H = \Delta U, \quad (2.33)$$

т. е. изменение энтальпии системы равно изменению внутренней энергии.

Если постоянно давление ( $P = \text{const}$ ), то

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Если в ходе химической реакции изменяется число молей системы, то тепловой эффект химической реакции и соответственно теплота сгорания

могут отличаться на величину  $P\Delta V$ . Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$P\Delta V = \Delta nRT, \quad (2.34)$$

где  $\Delta n = n_{\text{пр}} - n_{\text{с}}$  – изменение числа молей в ходе химического превращения

$n_{\text{пр}}$  – количество массы продуктов сгорания;

$n_{\text{с}}$  – количество молей горючей смеси;

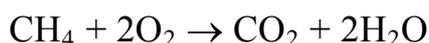
$R$  – универсальная газовая постоянная.

Оценим величину  $\Delta nRT$ . Для реакции сгорания водорода  $\Delta n$  в расчете на 1 моль горючего  $\frac{\Delta n}{n_{\text{г}}} = 0,5$  моль. Тогда, подставляя значения величин в

уравнение (2.34), получим  $P\Delta V = 0,5 \cdot 8,3 \cdot 298 = 1216$  Дж/моль = 1,2 кДж/моль.

Согласно справочным данным теплота сгорания водорода равна 242,2 кДж/моль. Отсюда следует, что величина  $P\Delta V$  составляет ~0,5 % от теплоты сгорания вещества и ее учет для инженерных расчетов не имеет особого значения.

В случае горения метана:



в начальном и конечном состояниях количество молей системы одинаково, поэтому для этой реакции не имеет значения, при каких условиях ( $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ ) совершен переход из начального состояния в конечное.

2. В начальном состоянии при температуре 298 К водород и кислород, составляющие систему, находятся в газообразном состоянии. В конечном состоянии образовавшуюся воду при 298 К теоретически можно рассматривать как в газообразном, так и в жидком состоянии. Если считать, что образовавшаяся вода при температуре 298 К находится в жидком состоянии, то помимо теплоты, выделившейся в результате химического превращения, необходимо учесть количество теплоты, выделяющееся при конденсации паров воды, т. е. при переходе воды из газообразного состояния в жидкое.

Теплота сгорания, определенная при условии, что вода в продуктах горения находится в жидком состоянии, называется *высшей теплотой сгорания* ( $Q_{\text{в}}$ ). Теплота сгорания, определенная при условии, что вода находится в газообразном состоянии, называется *низшей теплотой сгорания* ( $Q_{\text{н}}$ ). Высшая теплота сгорания больше низшей на величину теплоты испарения ( $Q_{\text{исп}}$ ):

$$Q_{\text{в}} = Q_{\text{н}} + Q_{\text{исп}}. \quad (2.35)$$

Для горения водорода  $Q_{\text{в}} = 286,6$  кДж/моль, а  $Q_{\text{н}} = 242,2$  кДж/моль. Разница между ними составляет ~44 кДж/моль, что равно удельной теплоте парообразования. Низшей теплотой сгорания удобно пользоваться для расчета температур горения и взрыва ( $T_{\text{г}}$  и  $T_{\text{взр}}$ ). При этих расчетах рассматривается нагрев продуктов горения от начальной температуры до

максимальной ( $T_{\text{г}}$  или  $T_{\text{взр}}$ ) в результате выделявшейся теплоты сгорания. Если для расчетов использовать  $Q_{\text{н}}$ , то нет необходимости рассматривать переход воды из жидкого состояния в газообразное при нагреве продуктов сгорания от  $T_0$  до  $T_{\text{г}}$  или  $T_{\text{взр}}$ .

### 2.3.2. Расчет теплоты сгорания вещества. Теплота взрыва

Теплоту сгорания как тепловой эффект химической реакции рассчитывают по закону Гесса, исходя из того, что тепловой эффект химической реакции равен разности между энергиями системы в начальном и конечном состоянии.

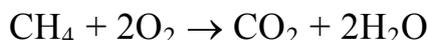
Согласно закону Гесса теплота сгорания (тепловой эффект химической реакции горения) равна разности между теплотами образования продуктов горения и теплотами образования исходных веществ

$$Q = (\sum \Delta H_i n_i)_{\text{продукты}} - (\sum \Delta H_j n_j)_{\text{исх. в-ва}} \quad (2.36)$$

где  $\Delta H_i$ ,  $\Delta H_j$  – теплота образования соответственно  $i$ -го и  $j$ -го вещества;  
 $n_i$  и  $n_j$  – число молей соответственно  $i$ -го и  $j$ -го вещества.

Напомним, что теплотой образования вещества называется количество теплоты, выделяющееся при образовании данного вещества из простых веществ. К простым веществам относят те вещества, которые состоят из атомов одного и того же элемента. Например, С, Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и т. д. Теплота образования простых веществ принимается равной нулю.

Для реакции горения метана



закон Гесса запишется в следующем виде

$$Q = (\Delta H_{\text{CO}_2} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H_{\text{CH}_4} + 2\Delta H_{\text{O}_2}). \quad (2.37)$$

Учитывая, что  $\Delta H_{\text{O}_2} = 0$ , окончательно получим

$$Q = \Delta H_{\text{CO}_2} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{CH}_4} \quad (2.38)$$

В справочной литературе приведены теплоты образования веществ, найденные при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ). Поэтому рассчитанные с их использованием теплоты сгорания будут также получены для стандартных условий, когда начальное и конечное состояния системы находятся при  $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , т. е. для горения, происходящего при постоянном давлении.

По закону Гесса можно рассчитывать как высшую, так и низшую теплоты сгорания веществ. При расчете низшей теплоты сгорания для  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$  берется теплота образования воды в газообразном состоянии, а при расчете высшей теплоты сгорания для  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$  принимается теплота образования жидкой воды.

Для сгорания метана

$$Q_H = \Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{CH_4}, \quad (2.39)$$

$$Q_B = \Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O} - \Delta H_{CH_4}. \quad (2.40)$$

При расчете теплоты сгорания смеси горючих газов теплота сгорания определяется для каждого горючего газа с последующим учетом их процентного содержания в составе горючих веществ.

При расчете теплоты сгорания веществ сложного состава (древесина, нефть, торф и т. п.) теплота сгорания определяется для каждого химического элемента, входящего в вещество, с учетом их процентного содержания.

Используя этот принцип расчета, Д. И. Менделеевым была получена общеизвестная формула для расчета теплоты сгорания веществ сложного состава:

$$Q_H = 339,4[C] + 1257[H] - 108,9([O] - [S]) - 25,1([H] + [W]) \quad (2.41)$$

где [C], [H], [S] и [W] – соответственно содержание (в % масс.) углерода, водорода, серы, влаги в составе вещества;

[O] – сумма кислорода и азота, % (масс.).

Горение, сопровождающееся взрывным эффектом (химический взрыв), рассматривают как изохорно-адиабатический процесс. Это означает:

1) продукты взрыва (продукты химической реакции) на момент завершения сгорания, занимают практически объем исходной парогазовой смеси;

2) за время протекания взрывного горения потери тепла малы по сравнению с выделившимся теплом и ими можно пренебречь.

*Теплота взрыва* – это теплота, выделившаяся в результате химической реакции горения, когда условия горения соответствуют изохорно-адиабатическому процессу.

Учитывая первый закон термодинамики, теплота взрыва будет равна:

$$Q_{взр} = Q_H + \frac{RT\Delta n}{n_T}, \quad (2.42)$$

где  $T=298$  К – температура, отвечающая стандартным условиям;

$\Delta n = n_{пг} - n_c$  – разница между количеством продуктов сгорания ( $n_{пг}$ ) и количеством горючей смеси ( $n_c$ );

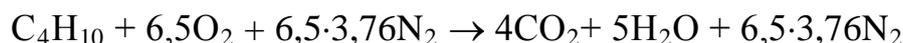
$R$  – универсальная газовая постоянная;

$n_T$  – количество горючего.

При расчете теплоты взрыва парогазовых смесей углеводородных топлив произведение  $\frac{RT\Delta n}{n_T} \ll Q_H$ . Поэтому достаточно часто величиной

$\frac{RT\Delta n}{n_T}$  пренебрегают. Тогда с учетом (2.42) имеем:  $Q_{взр} \approx Q_H$ .

В качестве примера рассмотрим различие в величинах  $Q_{\text{взр}}$  и  $Q_{\text{н}}$  для бутановоздушной смеси. В реакции горения бутана



изменение числа молей составляет  $\Delta n = 1,5$ .

$$Q_{\text{взр}} = Q_{\text{н}} + \frac{RT\Delta n}{n_{\text{г}}} = 2666,1 + \frac{8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot 1,5}{1} = 2669,8 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, разница в величинах  $Q_{\text{взр}}$  и  $Q_{\text{н}}$  составляет всего 3,7 кДж/моль, что составляет примерно 0,14 % от величины  $Q_{\text{н}}$ .

### 2.3.3. Расчет температуры горения и взрыва

Для определения теплового эффекта химической реакции и соответственно теплоты сгорания было удобно представлять конечное состояние системы при той же температуре, что и ее начальное состояние. Зная, какое количество теплоты выделяется в ходе химической реакции горения, определим, до какой максимальной температуры могут нагреться продукты горения. Максимальную температуру продуктов горения называют температурой горения ( $T_{\text{г}}$ ). Принимая, что в продуктах горения вода находится в газообразном состоянии, то в расчетах необходимо использовать низшую теплоту сгорания вещества. Количество теплоты, полученное продуктами горения с учетом теплопотерь, будет равно

$$Q_{\text{пг}} = Q_{\text{н}}(1-\eta), \quad (2.43)$$

где  $\eta$  – коэффициент теплопотерь, учитывающий потери тепла излучением, потери из-за химического недожога (неполного сгорания).

Коэффициент теплопотерь ( $\eta$ ) равен доле потерь тепла от низшей теплоты сгорания  $\eta = \frac{Q_{\text{пот}}}{Q_{\text{н}}}$ .

При обычном нормальном горении образующиеся газообразные продукты горения, как правило, могут свободно расширяться, поэтому процесс нагревания продуктов горения можно считать изобарным, т. е. происходящим при постоянном давлении. В таком случае уравнение теплового баланса, отражающее нагревание продуктов горения от температуры  $T_0$  до  $T_{\text{г}}$  запишется следующим образом

$$Q_{\text{н}}(1-\eta) = (T_{\text{г}} - T_0) \sum c_{pi} V_{\text{пги}}, \quad (2.44)$$

где  $c_{pi}$  – теплоемкость  $i$ -го продукта горения при постоянном давлении;

$V_{\text{пги}}$  – объем  $i$ -го продукта горения.

Из уравнения (2.44) следует, что температура горения равна:

$$T_{\text{г}} = T_0 + \frac{Q_{\text{н}}(1-\eta)}{\sum c_{pi} \cdot V_{\text{пги}}}. \quad (2.45)$$

Температуру горения, найденную с учетом теплотерь, называют *действительной температурой горения*. Обычно потери тепла при горении составляют 20–30 %. Установить точно величину теплотерь достаточно сложно. Поэтому действительная температура горения может быть рассчитана только приближенно.

В теории горения при оценке горючести веществ, способности горючей смеси к распространению пламени используют расчетные значения адиабатической температуры горения. Адиабатической температурой горения называют температуру горения, рассчитанную при условии отсутствия теплотерь ( $\eta = 0$ ). То есть это максимально возможная температура горения в условиях изобарного процесса ( $P = const$ ).

Из формулы (2.45) следует, что адиабатическая температура горения равна:

$$T_{\text{г}}^{\text{ад}} = T_0 + \frac{Q_{\text{н}}}{\sum c_{\text{pi}} \cdot V_{\text{пги}}} \quad (2.46)$$

Адиабатическая температура горения является более определенной величиной и может быть достаточно точно рассчитана. Ее величина для углеводородных топлив составляет около 2000 К.

Близким к адиабатическому горению является взрывное горение. Причем при взрыве процесс превращения исходных веществ в продукты происходит настолько быстро, что образовавшиеся продукты сгорания не успевают расшириться, т. е. процесс нагревания продуктов взрыва происходит при  $V = const$ . Для взрывного горения уравнение теплового баланса запишется:

$$Q_{\text{взр}} = (T_{\text{взр}} - T_0) \sum c_{\text{vi}} \cdot V_{\text{пги}}, \quad (2.47)$$

где  $c_{\text{vi}}$  – теплоемкость  $i$ -го продукта горения при постоянном объеме.

Температуру взрыва рассчитывают как для изохорно-адиабатического процесса. Учитывая, что для углеводородных топлив  $Q_{\text{взр}} \approx Q_{\text{н}}$ , температуру взрыва можно определить из уравнения:

$$T_{\text{взр}} = T_0 + \frac{Q_{\text{н}}}{\sum c_{\text{vиг}} \cdot V_i} \quad (2.48)$$

При взрыве парогазовых смесей углеводородных топлив продукты сгорания разогреваются до 2500–3000 К.

## Глава 3

# ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫЕ ПАРОГАЗОВОЗДУШНЫЕ СМЕСИ

### 3.1. ПРИРОДА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ПРИ ГОРЕНИИ

Важнейшим свойством пламени, впервые отмеченным выдающимся исследователем процессов горения профессором Московского университета Михельсоном в конце XIX в., является способность пламени к самопроизвольному распространению. Возникнув от источника зажигания, пламя распространяется и после удаления последнего. Как известно, *горение* – химическая реакция взаимодействия одного компонента (горючего) с другим (окислителем). Таким образом, фундаментальной особенностью процессов горения является инициирование или возбуждение зоной химической реакции прилегающих к ней слоев свежей смеси.

В соответствии с представлениями о тепловом инициировании это происходит в результате передачи тепла от зоны химической реакции в прилегающий к ней слой свежей смеси с такой скоростью, при которой энергия движения молекул горючего и окислителя достигает энергии активации химической реакции их взаимодействия.

Происходит пространственно-временное перемещение зоны химической реакции, т. е. его самопроизвольное распространение. Это возможно в том случае, если скорость химической реакции достаточно высокая.

При некотором снижении скорости в зоне реакции скорость передачи энергии в свежую смесь на возбуждение молекул горючего и окислителя становится недостаточной. Поэтому в определениях понятия горения всегда подчеркивается, что этот процесс по своей природе является *быстро протекающей экзотермической* реакцией. Отметим, что химическая реакция может быть реакцией горения, если она удовлетворяет двум условиям:

- является экзотермической (происходит с выделением тепла);
- протекает с высокой скоростью.

Скорость тепловыделения пропорциональна скорости химической реакции  $q_+ = Q_n W$ . Очевидно, что существует некоторое предельное значение скорости химической реакции ( $W^{пр}$ ) или скорость тепловыделения, ниже которой горение не происходит.

Рассмотрим зависимость скорости химической реакции от соотношения между горючим и окислителем (рис. 3.1).

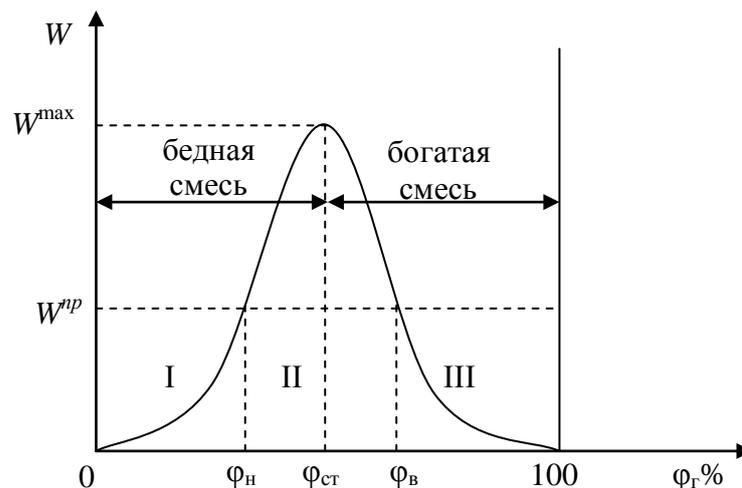
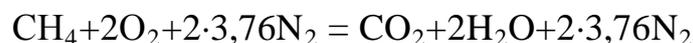


Рис. 3.1. Зависимость скорости химической реакции от соотношения компонентов

При концентрациях горючего 0% и 100% (соответственно при концентрациях окислителя 100% и 0%) скорость реакции равна нулю, так как отсутствует один из компонентов реакции. При добавлении окислителя к горючему, согласно закону действующих масс, скорость возрастает. При соотношении горючего и окислителя, равном стехиометрическому, скорость их взаимодействия будет максимальной. Например, для горения метана ( $\text{CH}_4$ ) в воздухе стехиометрическая концентрация составляет 9,5%



$$\varphi_{\text{ст}} = \frac{n_{\text{г}}}{n_{\text{г}} + n_{\text{о}} \cdot 4,76} 100 = \frac{1}{1 + 2 \cdot 4,76} 100 = 9,5\% .$$

Ниже этой концентрации горючая смесь содержит избыток окислителя (бедная смесь), выше этой концентрации – избыток горючего (богатая смесь). Если на рис. 3.1 условно выделить предельное значение скорости химической реакции ( $W^{\text{пр}}$ ), то получим три области концентраций.

В I и III областях скорость химической реакции меньше предельной ( $W < W^{\text{пр}}$ ) и, согласно выше изложенному, горение существовать не может. Во II области, ограниченной предельными концентрациями  $\varphi_{\text{н}}$  и  $\varphi_{\text{в}}$ , скорость химической реакции выше предельной и процесс горения может возникнуть и самопроизвольно распространяться. Эта область концентраций является пожаровзрывоопасной и называется концентрационной областью распространения пламени. Соответственно области I и III – безопасными. Эти области принципиально важные для

обеспечения пожаровзрывобезопасности, разделяются концентрационными пределами распространения пламени: нижним ( $\varphi_n$ ) и верхним ( $\varphi_v$ ).

Нижний (верхний) концентрационный предел – минимальная (максимальная) концентрация горючего, при которой происходит воспламенение, и распространение горения по всей смеси.

Нижний предел расположен в области бедных смесей, верхний – в области богатых смесей.

### **3.2. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ**

Концентрационные пределы являются важнейшими показателями пожарной опасности. Условие пожаровзрывоопасности газовых смесей можно записать в форме:

$$\varphi_n \leq \varphi_r \leq \varphi_v ,$$

где  $\varphi_r$  – концентрация горючего в смеси с окислителем.

Значения пределов определяются как видом горючего и окислителя, так и условиями, в которых происходит воспламенение. С точки зрения пожаровзрывобезопасности необходимо стремиться к минимизации или сужению области воспламенения (область II, рис. 3.1) В практической деятельности для этой цели используются различные приемы.

#### **3.2.1. Влияние флегматизаторов (нейтральных газов и химически активных ингибиторов)**

Вещества, введение которых в горючую смесь сужает область ее воспламенения или полностью устраняет возможность горения, называют *флегматизаторами*. По механизму действия на горючую смесь флегматизаторы можно разбить на две группы: нейтральные газы и химически активные ингибиторы (ХАИ).

К нейтральным газам, наиболее часто используемым в практической деятельности, относятся азот ( $N_2$ ), диоксид углерода ( $CO_2$ ), пары воды ( $H_2O$ ). Они непосредственно не участвуют в реакциях и с точки зрения химической кинетики являются балластом. Химически активные ингибиторы, которыми являются галоидосодержащие углеводороды ( $C_2F_4Br_2$ ,  $CHCl_3$  и др.), напротив, непосредственно участвуют в химическом взаимодействии в реакциях горения. По современным представлениям они тормозят реакции окисления, подавляя активные промежуточные соединения – радикалы, тем самым приводя к обрыву цепных реакций.

Рассмотрим, каким образом введение флегматизатора влияет на концентрационные пределы распространения пламени.

В системах горючее (X) и окислитель (O) возможны следующие соударения между молекулами:

XX – неактивные соударения, наиболее вероятные для ВКПВ;

ОО – неактивные соударения, наиболее вероятные для НКПВ;

XO – активные соударения, наименее вероятные для НКПВ и ВКПВ и наиболее вероятные для стехиометрической концентрации.

При введении флегматизаторов (ингибиторов или нейтральных газов) (O) дополнительно появятся новые виды физического контакта молекул:

□□ – соударения молекул инертных газов;

X□ – соударения молекул горючего и инертного газа;

O□ – соударения молекул окислителя и инертного газа.

В результате этого вероятность активных соударений ( $P_{ак}$ ) снизится.

$$P_{ак} = \frac{N_{ак}}{\sum N_i}$$

где  $N_{ак}$  – количество активных соударений молекул горючего и окислителя;

$N_i$  – количество  $i$ -тых соударений.

Поэтому, если до введения в систему флегматизатора смеси находились на нижнем или верхнем пределах, то с его добавлением смеси будут уже не способны воспламеняться и распространять пламя, так как скорость химической реакции уменьшается ниже предельного значения.

Для их воспламенения в системы необходимо добавить недостающие компоненты: горючее – для НКПВ и окислитель – для ВКПВ.

Это можно представить в виде графической зависимости скорости химической реакции от концентрации горючего.

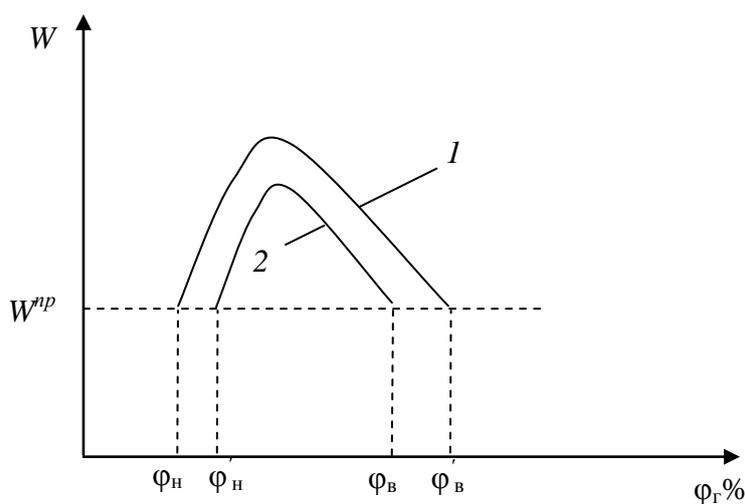


Рис. 3.2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации горючего: 1 – в отсутствие флегматизатора; 2 – при введении флегматизатора

Из рис. 3.2 видно, что при введении флегматизаторов, приводящих к снижению скорости химического взаимодействия горючего и окислителя, нижний предел возрастает ( $\varphi_{\text{н}}^1 > \varphi_{\text{н}}$ ), а верхний предел снижается ( $\varphi_{\text{в}}^1 < \varphi_{\text{в}}$ ). Это приводит к тому, что концентрационная область распространения пламени сужается.

При некоторой концентрации флегматизатора верхний и нижний пределы смыкаются, область распространения пламени вырождается, и система становится теоретически пожаровзрывобезопасной. Концентрация флегматизатора, при которой происходит смыкание пределов, называется минимальной флегматизирующей концентрацией (МФК), а содержание кислорода в этой четырехкомпонентной системе (горючее, кислород воздуха, азот воздуха и флегматизатор) называется минимальным взрывоопасным содержанием кислорода (МВСК).

На рис. 3.3 представлена типичная зависимость концентрационных пределов распространения пламени от содержания флегматизаторов.

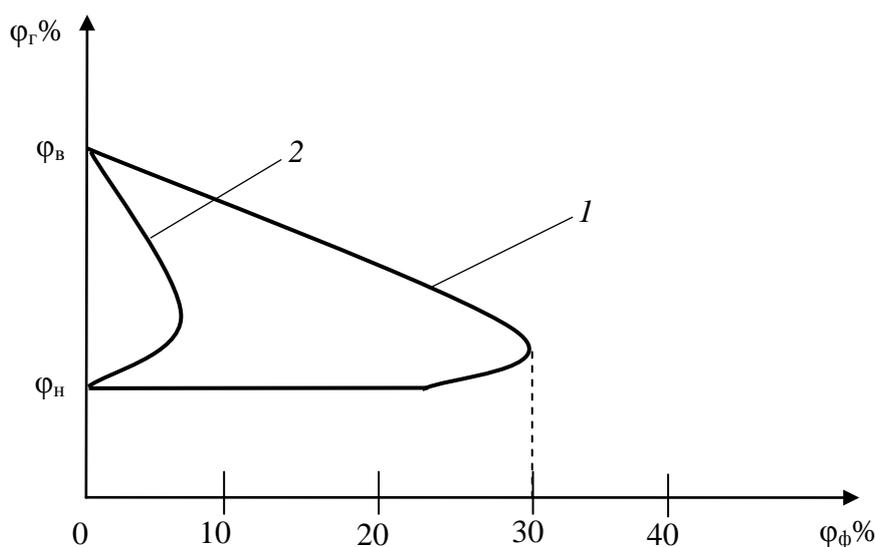


Рис. 3.3. Зависимость КПР от содержания нейтральных газов (1) и химически активных ингибиторов (2)

Эффективность ХАИ значительно выше, чем нейтральных газов. МФК для парогазовоздушных смесей в случае применения ХАИ составляет  $2 \div 8\%$ , а для нейтральных газов  $25 \div 50\%$ . Эффективность нейтрального газа тем выше, чем больше его теплоемкость ( $C_p$ ) и ниже коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ), т. е. с увеличением соотношения  $C_p/\lambda$  эффективность возрастает.

### 3.2.2. Влияние давления

Для парогазовых смесей изменение давления равнозначно изменению концентраций реагирующих веществ: с ростом давления возрастает их концентрация и, следовательно, скорость реакции; с понижением давления уменьшается концентрация реагирующих веществ и скорость их взаимодействия (рис. 3.4).

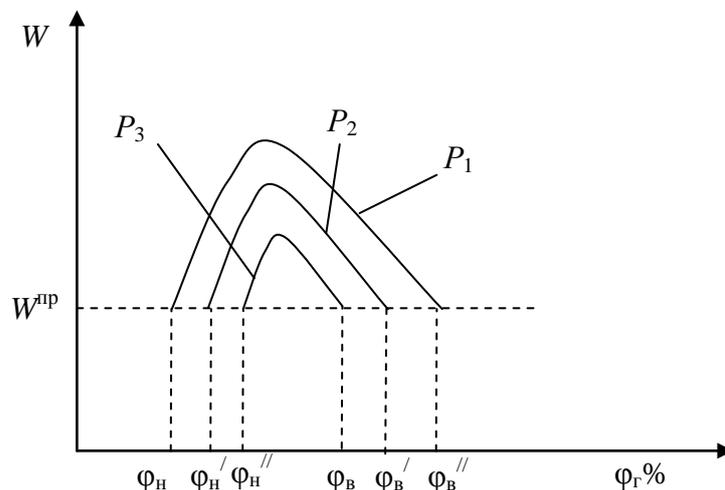


Рис. 3.4. Изменение скорости химической реакции от соотношения компонентов при различных давлениях:  $P_1 > P_2 > P_3$

С уменьшением давления от  $P_1$  до  $P_3$  нижний предел возрастает, а верхний снижается. Зависимость КПР от давления горючей смеси показана на рис. 3.5.

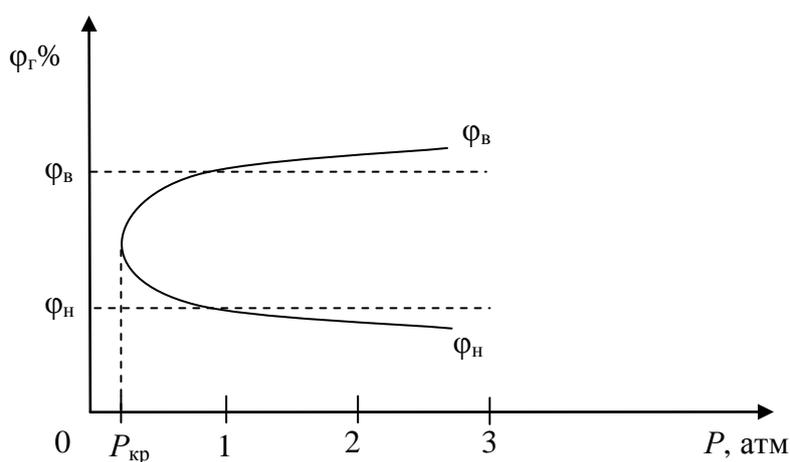


Рис. 3.5. Влияние давления на концентрационные пределы.  
 $P_{кр}$  — критическое давление

При давлении выше атмосферного концентрационные пределы изменяются слабее, чем при разрежении. При достижении некоторого давления,

называемого критическим или предельным, пределы смыкаются, и система переходит в пожаровзрывобезопасное состояние при любом соотношении реагирующих компонентов, в том числе и стехиометрическом.

### 3.2.3. Влияние мощности источника зажигания

Роль источника зажигания (искра, пламя, нагретое тело и пр.) заключается в возбуждении молекул горючего и окислителя за счет передачи избыточной энергии. В результате критическая энергия их движения превышает энергию активации химической реакции, и они способны вступать во взаимодействие друг с другом. Для возникновения горения необходимо возбуждение такого количества молекул горючего и окислителя, чтобы скорость их взаимодействия была выше критической. Поэтому, чем больше система отличается от стехиометрического состава в сторону бедных и богатых смесей, тем больше должна быть мощность источника зажигания, обеспечивающего возбуждение достаточного количества молекул горючего и окислителя. Графически влияние мощности источника зажигания на концентрационные пределы представлено на рис. 3.6.

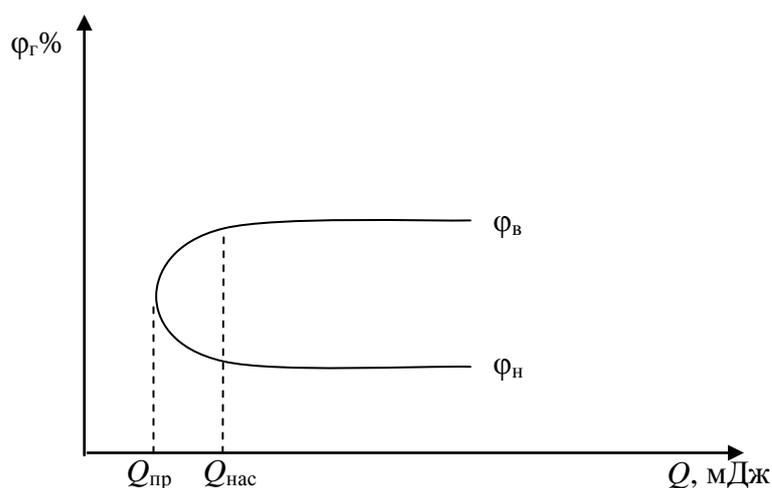


Рис. 3.6. Зависимость пределов воспламенения от мощности источника зажигания

Необходимо обратить внимание на две характерные мощности: предельную ( $Q_{пр}$ ) и насыщенную ( $Q_{нас}$ ). *Предельная мощность* – энергия зажигания, при которой верхний и нижний пределы смыкаются. Источник зажигания мощностью ниже предельной не способен воспламенить парогазовоздушную смесь любого состава, в том числе стехиометрическую. Для парогазовоздушных смесей она составляет  $\sim 0,2$  миллиджоулей.

*Насыщенная мощность* ( $Q_{нас}$ ) – такая минимальная энергия, выше которой концентрационные пределы практически не меняются.

В справочной литературе приводятся значения концентрационных пределов, определенные при мощности источника выше насыщенной.

### 3.2.4. Влияние начальной температуры

С повышением начальной температуры парогвоздушной смеси область распространения пламени расширяется: нижний предел снижается, верхний – возрастает.

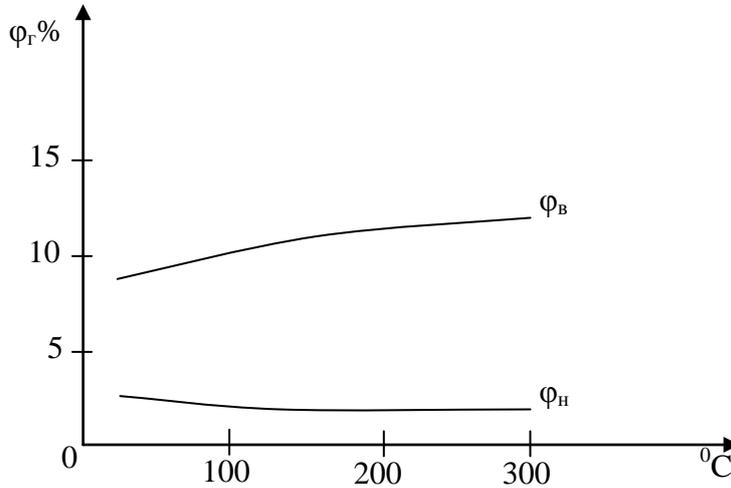


Рис. 3.7. Влияние начальной температуры на концентрационные пределы бутановоздушной смеси (расчет по (3.1) и (3.2))

При этом с возрастанием начальной температуры нижний предел снижается таким образом, что адиабатическая температура горения остается постоянной. Как правило, на нижнем пределе она составляет 1500÷1600 К. Изменение пределов распространения пламени с увеличением или уменьшением начальной температуры смеси можно оценить по соотношениям (3.1) и (3.2):

$$\varphi_{нТ_2} = \varphi_{нТ_1} \left( 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_r^0 - T_1} \right), \quad (3.1)$$

$$\varphi_{вТ_2} = \varphi_{вТ_1} \left( 1 + \frac{T_2 - T_1}{T_r^0 - T_1} \right), \quad (3.2)$$

где  $\varphi_{н(в)Т_1}$  и  $\varphi_{н(в)Т_2}$  – нижний и верхний концентрационные пределы соответственно при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;

$T_r^0$  – температура горения смеси на концентрационном пределе.

При расчете НКПР принимают  $T_r^0 = 1500$  К, при расчете ВКПР  $T_r^0 = 1100$  К. Результаты расчета для бутановоздушной смеси представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

№	Концентрационные пределы, % об.	Температура смеси, °C	
		20	300
1	Нижний	1,9 справочное	1,5 расчет по (3.1)
2	Верхний	9,1 справочное	12,3 расчет по (3.2)

### 3.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ

Пределы распространения пламени определяют на стандартном приборе, основным элементом которого является емкость с источником зажигания. В качестве последнего, как правило, используется электрическая искра мощностью выше насыщенной.

Исследуемый горючий газ или пар в смеси с воздухом известной концентрации запускается в емкость, и производится электрический разряд. В случае воспламенения опыты повторяются, но уже с меньшим (при определении НКПР) или большим (при определении ВКПР) содержанием горючего.

Опыты проводят до получения таких концентраций горючего в смеси с окислителем, при которых смеси не воспламеняются.

За НКПР принимается наименьшая концентрация горючего, при которой произошло воспламенение смеси и перемещение фронта пламени по всему объему; за ВКПР – соответственно наибольшую концентрацию горючего.

### 3.4. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ

3.4.1. Установлено, что углеводородовоздушные смеси на нижнем концентрационном пределе при сгорании выделяют примерно постоянное количество тепла. Оно равно  $1830 \text{ кДж/м}^3$ . Это *предельная теплота* горения, поскольку при меньшей концентрации горючего смесь не горит.

Нижний предел рассчитывается по предельной теплоте сгорания по соотношению (3.3):

$$\varphi_n = \frac{Q_{\text{пр}}}{Q_n}, \quad (3.3)$$

где  $Q_n$  – низшая теплота сгорания.

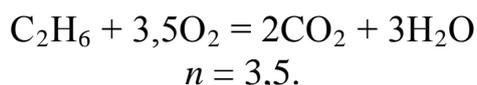
Так как предельная теплота определена в  $\text{кДж с } 1 \text{ м}^3$  смеси, то размерность  $Q_n$  необходимо представить в этой же размерности, т. е.  $\text{кДж/м}^3$ .

3.4.2. В результате обработки экспериментальных результатов установлена зависимость КПР от стехиометрического коэффициента при кислороде, так называемая аппроксимационная формула (3.4):

$$\varphi_{\text{н(в)}} = \frac{100}{an + b}, \quad (3.4)$$

где  $a, b$  – эмпирические коэффициенты;

$n$  – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции.



3.4.3. Концентрационные пределы паров жидкости могут быть рассчитаны, если известны их температурные пределы распространения пламени:

$$\varphi_{\text{н(в)}} = \frac{P_{\text{н(в)}}}{P_o} 100, \quad (3.5)$$

где  $P_{\text{н(в)}}$  – парциальное давление насыщенных паров, при нижнем (верхнем) температурном пределе;

$P_o$  – общее (атмосферное) давление, Па.

Парциальное давление можно установить по соответствующим таблицам или графикам, или рассчитать по уравнению Антуана:

$$\lg P_{\text{н(в)}} = A - \frac{B}{C + t_{\text{н(в)}}}, \quad (3.6)$$

где  $A, B, C$  – коэффициенты (константы) для данного вещества (жидкости);  
 $t_{\text{н(в)}}$  – нижний (верхний) температурный предел.

3.4.4. Минимальная флегматизирующая концентрация инертного газа может быть рассчитана из теплового баланса процесса горения. Установлено, что предельная по горению смесь в точке флегматизации, в которой верхний и нижний пределы смыкаются, является:

- стехиометрической при окислении углерода до CO и водорода до H<sub>2</sub>O;

- адиабатическая температура горения составляет ~1500 К.

Уравнение теплового баланса можно записать в виде:

$$Q_{\text{н}} = (T_{\text{г}}^{\circ} - T_o) \left[ \sum n_{\text{пр}i} \cdot C_{\text{пр}i}^{\circ} + n_{\text{рф}} \cdot C_{\text{рф}} \right], \quad (3.7)$$

где  $Q_{\text{н}}$  – низшая теплота горения, кДж/моль;

$C_{\text{пр}i}, C_{\text{рф}}$  – соответственно теплоемкость продуктов горения и флегматизатора, кДж(моль·К);

$n_{\text{пр}i}, n_{\text{рф}}$  – соответственно теоретический объем  $i$ -го продукта горения и флегматизатора, кмоль/кмоль;

$T_{\text{г}}^{\circ}, T_o$  – соответственно адиабатическая температура горения смеси в точке флегматизации (~1500 К) и начальная температура смеси, К.

Из уравнения (3.7) можно определить объем инертного газа в точке флегматизации ( $n_{\text{ф}}$ ):

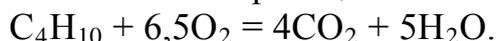
$$n_{\text{ф}} = \frac{Q_{\text{н}} - (T_{\text{г}}^{\circ} - T_o) \sum n_{\text{пр}i} \cdot C_{\text{пр}i}^{\circ}}{C_{\text{рф}} (T_{\text{г}}^{\circ} - T_o)}. \quad (3.8)$$

Приняв суммарный объем всех компонентов газовой смеси в точке флегматизации за 100%, можно определить концентрацию каждого из них:

$$\varphi_i = \frac{n_i}{n_{\Gamma} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\Phi}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Пример. Рассчитать концентрационные пределы распространения пламени бутановоздушной смеси, минимальную флегматизирующую концентрацию диоксида углерода (МФК) и минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК).

Решение. Для определения КПР по аппроксимационной формуле (3.4) запишем уравнение химической реакции:



Таким образом,  $n = 6,5$ .

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{100}{8,684 \cdot 6,5 + 4,679} \approx 1,6 \%$$

$$\varphi_{\text{B}} = \frac{100}{1,55 \cdot 6,5 + 0,56} \approx 9,4 \%$$

Справочные значения КПР бутана в воздухе составляют:  $\varphi_{\text{H}} = 1,9\%$ ,  $\varphi_{\text{B}} = 9,1\%$ .

Для расчета МФК диоксида углерода определим по уравнению (3.8) объем инертного газа в точке флегматизации. Предварительно запишем уравнение реакции окисления до CO и H<sub>2</sub>O:



Рассчитаем по закону Гесса теплоту этой химической реакции:

$$Q_{\text{H}} = \sum \Delta H_i n_i - \sum \Delta H_j n_j, \quad (3.10)$$

где  $\Delta H_i$ ,  $\Delta H_j$  – энтальпии образования соответственно конечных и исходных продуктов реакции, кДж/моль;

$n_i$ ,  $n_j$  – объем соответственно конечных и исходных веществ, кмоль/кмоль.

$$Q_{\text{H}} = 4 \cdot 112,7 + 5 \cdot 242,2 - 1 \cdot 132 = 1529,4 \text{ кДж/моль}.$$

По уравнению (3.8) при  $T_{\Gamma}^0 = 1500 \text{ К}$ ,  $T_0 = 295 \text{ К}$ , имея табличные данные теплоемкости продуктов реакции и флегматизатора при температуре 1500 К, рассчитаем:

$$n_{\Phi} = \frac{1529,4 - (1500 - 295)(0,03373 \cdot 4 + 0,03987 \cdot 5 + 0,03181 \cdot 4,5 \cdot 3,76)}{0,05085 \cdot (1500 - 295)} = 7,8$$

$$C_{\text{PCO}_2} = 0,05085 \text{ кДж/моль}; C_{\text{PH}_2\text{O}} = 0,03987 \text{ кДж/моль};$$

$$C_{\text{PN}_2} = 0,03181 \text{ кДж/моль}; C_{\text{PCO}} = 0,03373 \text{ кДж/моль};$$

Минимальную флегматизирующую концентрацию (МФК) диоксида углерода определим по уравнению (3.9):

$$\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{min}} = \frac{7,8}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} \cdot 100 = 26\%.$$

Справочное значение МФК равно 29%.

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) составит из уравнения (8):

$$\varphi_{\text{O}_2} = \frac{4,5}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} \cdot 100 = 14,9\%.$$

Справочное значение МВСК равно 14,9%.

Концентрация горючего в точке флегматизации составит:

$$\varphi_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1}{1 + 4,5 + 4,5 \cdot 3,76 + 7,8} \cdot 100 = 3,3\%.$$

Результаты проведенного расчета можно представить графиком.

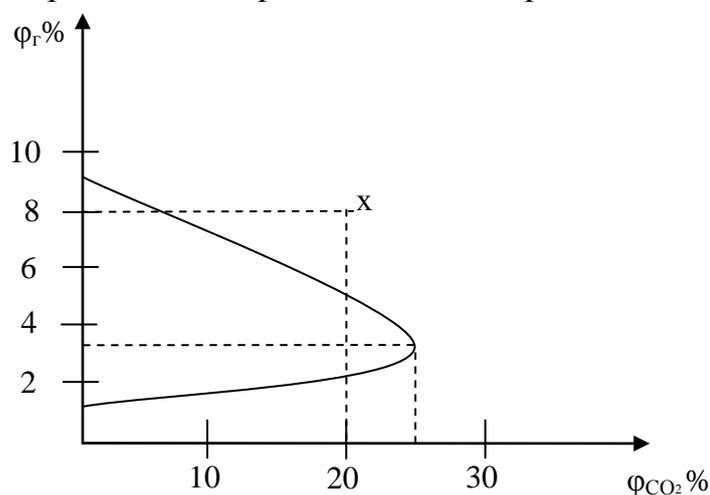


Рис. 3.8. Расчетная зависимость КИП бутановоздушной смеси от содержания в ней диоксида углерода

Полученная графическая зависимость позволяет оценить пожаровзрывоопасность паровоздушных смесей, содержащих в своем составе инертный газ. Например: будет ли пожаровзрывоопасна бутановоздушная смесь, состоящая из 8%  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 20% диоксида углерода и 72% воздуха? Из рис. 3.8 следует: смесь находится выше верхнего концентрационного предела и является теоретически пожаровзрывобезопасной.

### 3.5. ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

В результате теплового движения молекул в жидкости, наиболее «горячие» из них, обладая более высоким уровнем кинетической энергии и преодолевая силы межмолекулярного взаимодействия, переходят в газовую зону.

Процесс испарения сопровождается охлаждением жидкой фазы. В естественных условиях потеря энергии, происходящая при испарении, компенсируется притоком тепла из окружающей среды. В результате, если жидкость находится в открытом сосуде, происходит ее полное испарение. Если сосуд закрытый, то испарившиеся молекулы накапливаются в газовом пространстве. Молекулы пара в результате броуновского движения соударяются в том числе о поверхность жидкости и поглощаются ею. Происходит конденсация пара – процесс обратный испарению.

В начальный период испарения, когда концентрация пара мала, процесс конденсации происходит в слабой степени. По мере возрастания концентрации пара увеличивается и скорость его конденсации и, наконец, становится равной скорости испарения.

Устанавливается состояние динамического равновесия.

Графически это представлено на рис. 3.9.

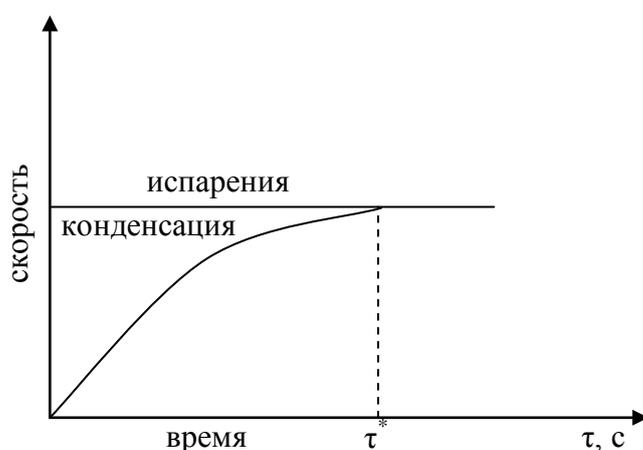


Рис. 3.9. Зависимость скоростей испарения и конденсации жидкости от времени:

$\tau^*$  – время достижения состояния равновесия;  
1 – процесс испарения; 2 – процесс конденсации

Пар, находящийся в состоянии равновесия с жидкостью, называется *насыщенным паром*, а парциальное давление пара – давлением (упругостью) насыщенного пара.

Величина давления пара не зависит от количества жидкости, свободного объема, наличия и концентрации воздуха, а определяется только температурой жидкости. При данной температуре жидкости давление ее насыщенного пара является величиной постоянной для данной жидкости.

С повышением температуры жидкости давление насыщенного пара всегда растет, что и устанавливается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{d \lg P}{dT} = \frac{Q_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (3.11)$$

где  $P$  – давление насыщенного пара, Па;

$T$  – температура жидкости, К;

$Q_{\text{исп}}$  – теплота испарения жидкости, кДж/моль.

На рис. 3.10 представлена зависимость давления насыщенного пара от температуры жидкости.

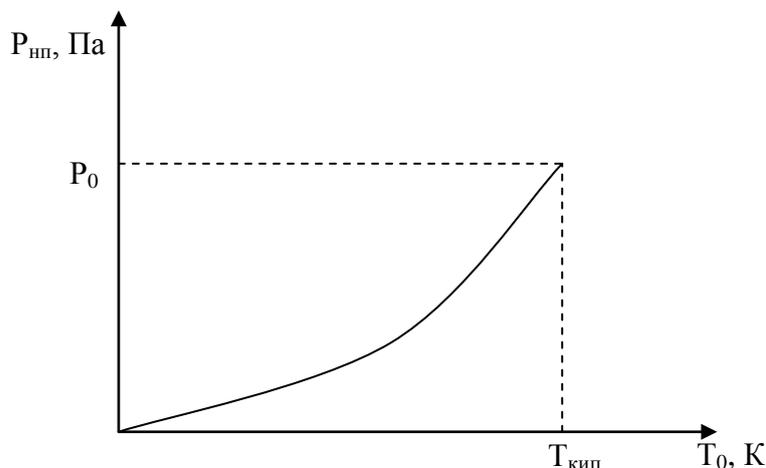


Рис. 3.10. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры:

$P_0$  – атмосферное давление;

$T_{\text{кип}}$  – температура кипения жидкости

В координатах  $\lg P - \frac{1}{T}$  эта зависимость принимает линейный характер.

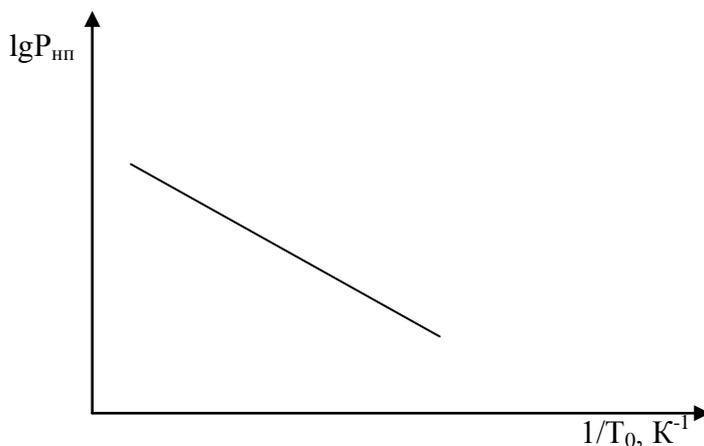


Рис. 3.11. Зависимость  $\lg P - \frac{1}{T}$

В такой форме зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Антуана, наиболее широко используемым при практических расчетах:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}, \quad (3.12)$$

где  $A, B, C$  – эмпирические коэффициенты;  
 $t$  – температура жидкости,  $^{\circ}\text{C}$ .

Из уравнения Антуана можно определить температуру жидкости, отвечающую заданному давлению насыщенного пара:

$$t = \frac{B}{A - \lg P} - C. \quad (3.13)$$

Различают две формы перехода вещества из жидкого состояния в парообразное: испарение и кипение. При испарении парообразование происходит со свободной поверхности жидкости, при кипении – не только с поверхности, но и путем образования и выделения пузырьков газа во всем объеме жидкости.

Испарение с той или иной скоростью происходит при всех температурах, а кипение – при температуре, при которой давление насыщенного пара достигает атмосферного (внешнего) давления (рис. 3.10).

Большой практический интерес представляет парообразование растворов жидкой фазы, состоящей из двух и более компонентов.

Пар содержит все компоненты раствора, однако их относительное содержание в парах отличается от состава жидкой фазы. Д. П. Коновалов в 1881 г. открыл закон, описывающий зависимость состава пара от состава жидкости.

Первый закон Коновалова гласит:

а) повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение его содержания в парах;

б) в двойной системе пар по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т. е. снижает температуру кипения.

Общее давление пара над поверхностью двухкомпонентной жидкой фазы составит:

$$P = P_A^0 \cdot \mu_A + P_B^0 \cdot \mu_B. \quad (3.14)$$

Из уравнения (3.14) можно выразить состав парообразной фазы:

$$\left( \frac{1}{\mu_B^1} - 1 \right) = \frac{P_A^0}{P_B^0} \left( \frac{1}{\mu_B} - 1 \right), \quad (3.15)$$

где  $P$  – общее давление насыщенного пара, Па;

$P_A^0, P_B^0$  – давление насыщенного пара над чистыми компонентами А и В;

$\mu_A, \mu_B$  – мольные доли компонентов А и В в растворе;

$\mu_B^1$  – мольная доля компонента В в парах.

Оценим по уравнению (3.15) состав пара над поверхностью двухкомпонентного раствора, состоящего, например, из 25% низкокипящей жидкости В и 75% высококипящей жидкости А. Допустим, что при данной

температуре давление насыщенного пара жидкости В в семь раз выше, чем более высококипящей жидкости А, т. е.

$$\frac{P_A^o}{P_B^o} = \frac{1}{7,0}.$$

Тогда:

$$\frac{1}{\mu_B^1} - 1 = \frac{1}{7,0} \left( \frac{1}{0,25} - 1 \right).$$

Откуда:

$$\frac{1}{\mu_B^1} = 1,43; \quad \mu_B^1 = 0,7.$$

Таким образом, над поверхностью раствора, состоящего из 25% низкокипящей жидкости В и 75% жидкости А, пар на 70% состоит из компонента В и 30% компонента А.

Сказанное проиллюстрировано на рис. 3.12.

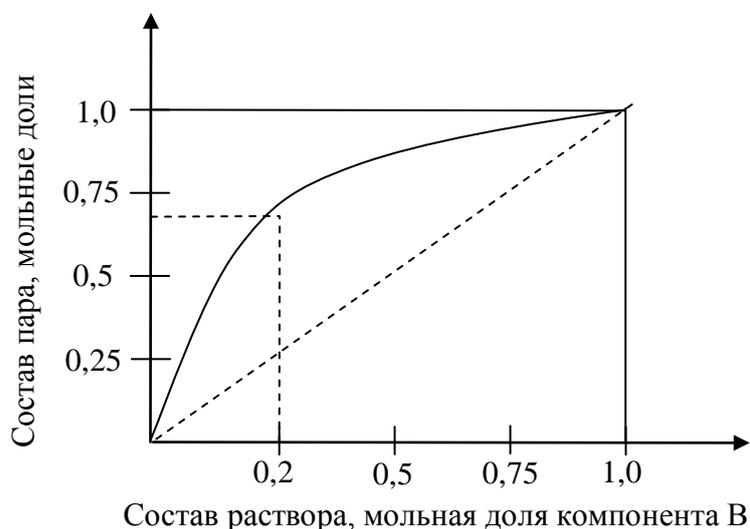


Рис. 3.12. Зависимость состава пара от состава раствора

Определенный практический интерес представляют растворы газов в жидкости. С такими системами часто приходится встречаться при хранении в резервуарах добытой нефти, еще не прошедшей технологическую операцию дегазации. Она содержит углеводородные газы (метан, этан и др.), сероводород, диоксид углерода, азот и др.

Растворимость газов в сильной степени зависит от вида газа и растворителя, от температуры и давления.

Влияние давления выражается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором. Повышение температуры снижает растворимость газов в жидкости.

### 3.6. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

При повышении температуры жидкости до температуры кипения давление насыщенного пара возрастает до атмосферного (рис. 3.10), следовательно, его концентрация достигает 100%, так как:

$$\varphi_{\text{п}} = \frac{P_{\text{нп}}}{P_{\text{о}}} 100, \quad (3.16)$$

где  $\varphi_{\text{п}}$  – концентрация пара, % об.;

$P_{\text{нп}}, P_{\text{о}}$  – соответственно давление насыщенного пара жидкости и атмосферное, Па.

Из выражения (3.16) видно, что зависимость концентрации пара от температуры по своему виду аналогична таковой для давления пара.

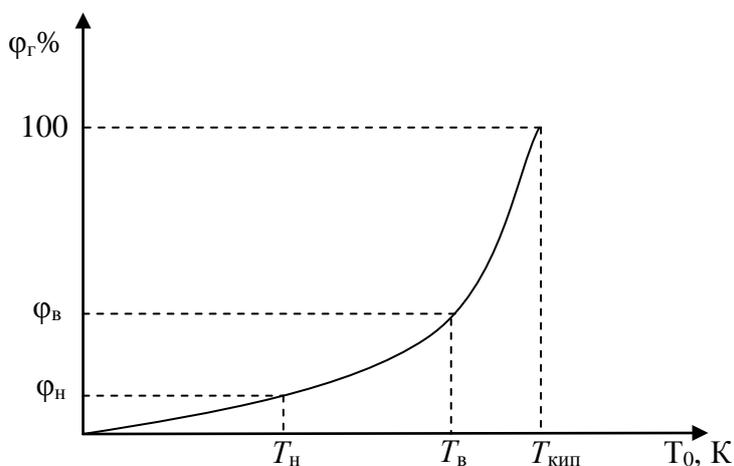


Рис. 3.13. Зависимость концентрации пара от температуры жидкости

Таким образом, на оси концентраций для данной горючей жидкости всегда можно выделить область воспламенения, заключенную между нижним и верхним концентрационными пределами. Каждому из этих пределов соответствуют определенные температуры жидкости, которые являются соответственно нижним ( $T_{\text{н}}$ ) и верхним ( $T_{\text{в}}$ ) температурными пределами распространения пламени.

*Нижний (верхний) температурный предел распространения пламени* – температура жидкости, при которой концентрация ее насыщенного пара соответствует нижнему (верхнему) концентрационному пределу. Температурные пределы определяют температурную область воспламенения жидкости. Если температура жидкости, хранящаяся в закрытом сосуде, находится в температурной области воспламенения ( $T_{\text{н}} \leq T_{\text{о}} \leq T_{\text{в}}$ ), то паровоздушная смесь над ее поверхностью является теоретически пожаровзрывоопасной. Если ниже нижнего и выше верхнего пределов ( $T_{\text{о}} < T_{\text{н}}$  и  $T_{\text{о}} > T_{\text{в}}$ ), то теоретически паровоздушная смесь является взрывопожаробезопасной. Следует отметить, что вышеизложенное справедливо только для закрытой

емкости, когда над поверхностью жидкости образуются насыщенные пары. В открытой емкости, вследствие диффузии паров в окружающее пространство концентрация паров по мере удаления от поверхности жидкости снижается (рис. 3.14). Поэтому в открытой емкости *при температуре ГЖ выше  $T_v$  всегда будет существовать пространственная область ( $h_v \div h_n$ ) пожаровзрывоопасной концентрации*, в которой концентрация паров выше нижнего и ниже верхнего пределов, т. е. имеется пространственная область распространения пламени.

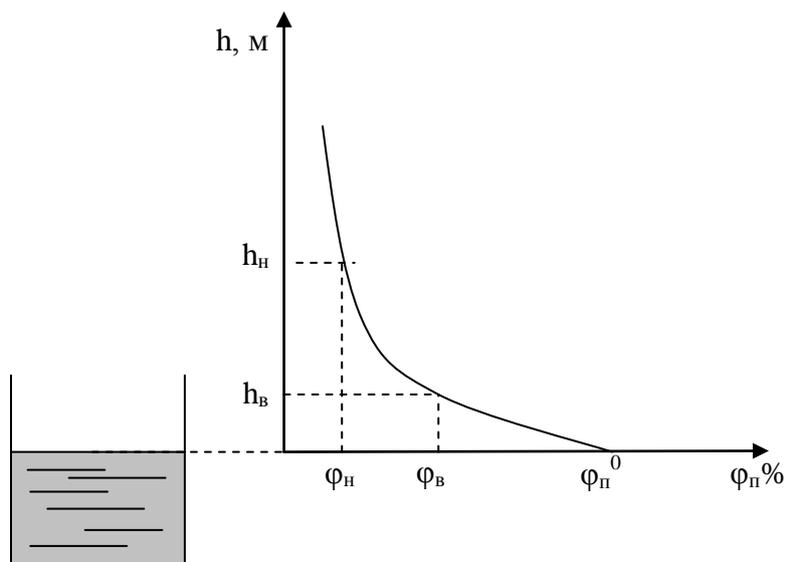


Рис. 3.14. Зависимость концентрации паров жидкости в открытом сосуде от расстояния до ее поверхности:  $\varphi_n^0$  — концентрация пара у зеркала жидкости

Можно привести другой близкий пример: при технологической операции откачки из резервуара жидкости с температурой выше верхнего предела через дыхательный клапан для компенсации образующегося разрежения будет поступать воздух, который может понизить концентрацию паров до взрывоопасной ( $\varphi_n \leq \varphi_r \leq \varphi_v$ ).

Таким образом, при откачке жидкости, находящейся при температуре выше верхнего предела в резервуаре будут создаваться локальные области пожаровзрывоопасных концентраций.

### 3.7. ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В научно-технической и справочной литературе, в практической деятельности органов ГПС наряду с температурными пределами распространения пламени используются такие параметры, как температура вспышки и температура воспламенения.

*Температура вспышки* — экспериментальный параметр, который представляет собой наименьшую температуру жидкости в условиях специальных испытаний, при которой ее пары вспыхивают при воздействии

источника зажигания (пламя, электрическая искра). По физическому смыслу и числовому значению температура вспышки близка к нижнему температурному пределу и отличается от него тем, что по условиям ее определения над поверхностью жидкости не создается стадия насыщения, т. е. скоростью испарения жидкости превалирует над скоростью конденсации паров. Поэтому, хотя при температуре вспышки концентрация паров и равна нижнему концентрационному пределу, но эта концентрация не насыщенных паров. При определении температуры вспышки ее значение будет зависеть от условий испарения: количества налитой жидкости в сосуде, скорости ее нагрева, расположения источника зажигания, интенсивности перемешивания и т.п. Поэтому все эти условия экспериментального определения нормированы или должны соответствовать ГОСТ.

Температура вспышки определяется в закрытом и открытом типах сосудов. Температура вспышки в открытом сосуде всегда больше, чем в закрытом, так как в условиях свободной диффузии паров в атмосферу для создания концентрации паров, равной нижнему концентрационному пределу, потребуется нагреть жидкость до более высокой температуры (3.15).

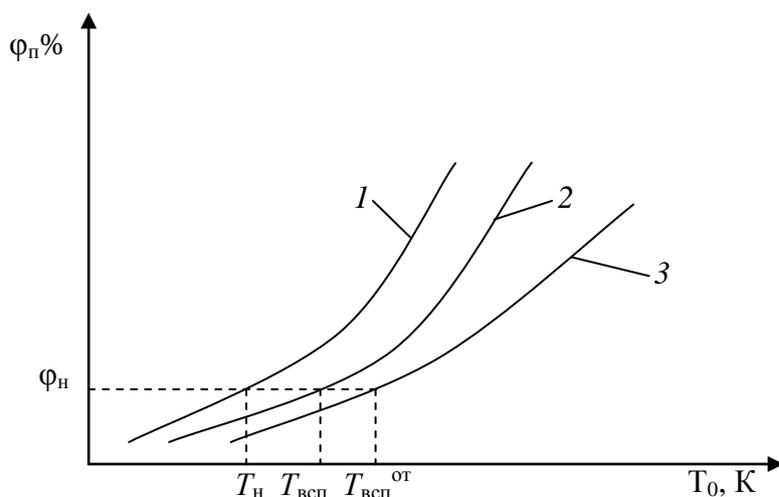


Рис. 3.15. Зависимость концентрации паров жидкости от температуры:

- 1 – концентрация насыщенных паров;
- 2 – концентрация не насыщенных паров в закрытой емкости;
- 3 – концентрация не насыщенных паров в открытой емкости

Поэтому нижний температурный предел распространения пламени ( $T_{н}$ ) теоретически всегда меньше температуры вспышки в закрытом сосуде ( $T_{всп}^3$ ), которая в свою очередь меньше температуры вспышки в открытом сосуде ( $T_{всп}^0$ ), т. е.

$$T_{н} \leq T_{всп}^3 \leq T_{всп}^0$$

По величине температуры вспышки жидкости классифицируются на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ): если  $T_{всп}^3 \leq 61 \text{ } ^\circ\text{C}$  или  $T_{всп}^0 \leq 66 \text{ } ^\circ\text{C}$ , то жидкость является ЛВЖ, если более – ГЖ.

*Температура воспламенения* – минимальная температура жидкости, при которой воспламенение ее паров от источника зажигания приводит к возникновению диффузионного горения жидкости. При температуре воспламенения создается минимальная удельная скорость испарения  $[\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})]$ , при которой становится возможным ее диффузионное выгорание.

По соотношению (3.17) можно оценить величину этой минимальной скорости испарения жидкости, при которой становится возможным ее диффузионное выгорание.

$$v_{исп} = 10^{-6} \eta \sqrt{M} \cdot P_{нп}, \quad (3.17)$$

где  $v_{исп}$  – массовая скорость испарения,  $[\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})]$ ;

$\eta$  – коэффициент, учитывающий скорость воздушного потока ( $v_v$ ) и температуру при  $v_v = 0$ ,  $\eta = 1,0$ ;

$M$  – молекулярная масса,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;

$P_{нп}$  – давление насыщенного пара при температуре воспламенения,  $\text{кПа}$ .

Таблица 3.2

№ п/п	Жидкость	Температура воспламенения, $^\circ\text{C}$	Скорость испарения при температуре воспламенения, $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ [расчет по (3.17)]
1	Ацетон	-5	$0,054 \cdot 10^{-3}$
2	Бутанол	43	$0,025 \cdot 10^{-3}$
3	Деканол	203	$0,020 \cdot 10^{-3}$

При температурах воспламенения скорость испарения жидкости составляет несколько десятков миллиграммов с  $1 \text{ м}^2$  поверхности за время, равное 1 с. При этом для ЛВЖ она выше, чем для горючих жидкостей.

Согласно справочным данным массовая скорость выгорания ацетона при пожаре в резервуаре диаметром более 1,5 м составляет  $0,0596 \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с})$ , деканола –  $0,038 \text{ кг}/(\text{м}^2\text{с})$ .

Экспериментально температура воспламенения ( $T_{вп}$ ) определяется в открытых сосудах.

Температурные параметры, характеризуют пожарную опасность жидкости на стадии воспламенения и по численному значению могут быть расположены в следующей последовательности:

$$T_{н} \leq T_{всп}^3 < T_{всп}^{от} < T_{вп} < T_{в}.$$

Численные значения этих параметров ниже температуры кипения жидкости.

### 3.8. ОБРАЗОВАНИЕ ПАРОГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Над поверхностью твердых материалов, как и над поверхностью жидких, при тепловом воздействии образуются пожаровзрывоопасные концентрации паров и газов, образующих концентрационную область воспламенения. Граничными ее параметрами являются нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения).

Однако в общем виде физико-химические процессы, протекающие в твердом материале, при этом значительно сложнее и многообразнее.

Если над жидкостью образование паров протекает только за счет парообразования, то в случае твердых материалов это может быть в результате возгонки (переход из твердого состояние в газообразное), плавления и испарения, термического разложения твердого материала на газообразные продукты. Возгоняется, например, уротропин – вещество, используемое для получения гексогена – мощного взрывчатого вещества; плавится и испаряется стеарин, разлагается древесина. Над поверхностью древесины в результате ее термического распада образуются различные горючие и негорючие газы и пары:  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.

Для характеристики пожарной опасности твердых материалов, как и в случае жидкости, используются такие температурные параметры, как температура вспышки и температура воспламенения.

Таблица 3.3

№	Вещество	Температурные показатели пожарной опасности, °С	
		Температура вспышки	Температура воспламенения
1	Полистирол ВПА-75	240	330
2	Стеариновая кислота	196	223
3	Древесина сосновая		250

### 3.9. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

Экспериментальное определение температурных пределов проводится на специальном стандартизированном приборе, в котором при фиксированных температурах жидкости создаются условия, при которых образуются насыщенные пары. С помощью источника воспламенения определяется наименьшая (нижний предел) и наибольшая (верхний предел) температура, при которых происходит воспламенение – паровоздушной смеси.

Температура вспышки экспериментально определяется в стандартных приборах закрытого и открытого типов. Помещается фиксированное

количество испытуемой жидкости и производится ее нагрев (охлаждение) с фиксированной скоростью (град/мин). Через определенный интервал времени на паровоздушную смесь воздействуют источником зажигания. С помощью термометра, опущенного в жидкость, определяют ее температуру. За температуру вспышки в закрытом (открытом) сосуде принимается наименьшая температура жидкости, при которой паровоздушная смесь воспламеняется от источника зажигания.

Температура воспламенения определяется в приборах открытого типа. За температуру воспламенения принимается наименьшая температура жидкости, при которой воспламенение паровоздушной смеси завершается диффузионным режимом горения.

Расчет температурных пределов может быть проведен по известным значениям концентрационных пределов. По уравнению (3.5) определяется давление насыщенного пара жидкости, соответствующее нижнему и верхнему концентрационным пределам. Затем по уравнению (3.13) или специальным таблицам рассчитываются температуры, соответствующие этим давлениям. Эти температуры жидкости и будут нижним или верхним температурным пределом.

Температурные пределы могут быть рассчитаны по известному значению температуры кипения жидкости:

$$T_{н(в)} = \kappa T_{\text{кип}} - l, \quad (3.18)$$

где  $\kappa$  и  $l$  – константы, характерные для определенного гомологического ряда веществ.

Температуры вспышки и воспламенения рассчитываются по уравнению В. И. Блинова:

$$T_{\text{всп(восп)}} = \frac{A}{n_0 D P} \quad (3.19)$$

где  $A$  – постоянная, зависящая от рассчитываемого параметра (температура вспышки в открытом или закрытом сосуде, температура воспламенения);

$n_0$  – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции: количество молей кислорода, необходимое для полного окисления одного моля горючего;

$D$  – коэффициент диффузии паров в воздухе;

$P_{\text{нп}}$  – давление насыщенного пара при температуре вспышки (воспламенения).

Расчет по уравнению (3.19) проводится методом последовательных приближений.

## Глава 4

### ВОЗНИКНОВЕНИЕ ГОРЕНИЯ

Газовоздушные смеси являются горючими, т. е. способными к распространению пламени, если концентрация горючего в них находится в диапазоне между нижним и верхним концентрационными пределами распространения пламени. Для возникновения горения в такой горючей смеси необходимо создать условия для протекания в ней быстрой химической реакции. Это может быть сделано с помощью высокотемпературного источника (пламя спички, раскаленная спираль, электрическая искра). Высокотемпературный источник при контакте с горючей смесью, разогревая ее, создает вблизи себя условия для протекания быстрой химической реакции, которая и приводит к возникновению горения. При этом первоначально горение возникает вблизи источника, а затем возникшее пламя распространяется по всей горючей смеси. Такой способ возникновения горения называют вынужденным воспламенением или зажиганием, а источник, с помощью которого было вызвано горение, – источником зажигания.

Горение в горючей газовой смеси может возникать и без источника зажигания, если горючую смесь подогреть до температуры, при которой в ней начнет происходить химическая реакция окисления и при этом создать условия для плохого отвода тепла. Аккумуляция тепла, выделяющегося в результате химической реакции в горючей смеси может привести к ее интенсивному саморазогреву и воспламенению. Такой способ возникновения горения называется самовоспламенением.

Природа процессов при зажигании и самовоспламенении одна и та же. Она состоит в следующем: в результате химической реакции между горючим и окислителем происходит выделение тепла. Если тепло не успевает отводиться из зоны химической реакции, то происходит саморазогрев горючей смеси и самоускорение химического взаимодействия, которое и приводит к возникновению горения. При зажигании вся смесь холодная и разогревается локально только вблизи источника зажигания. Поэтому и горение первоначально возникает в тонком слое непосредственно у источника зажигания, после чего пламя распространяется на всю смесь. При самовоспламенении прогревается вся смесь, и поэтому горение возникает практически во всей горючей смеси одновременно.

Условия для саморазогрева смеси и возникновения в ней горения благоприятнее, когда греется вся горючая смесь, т. е. прогрев идет со всех сторон. Поэтому температура, горючей смеси, при которой происходит самовоспламенение, значительно ниже, чем та, которая необходима для зажигания. Самовоспламенение большинства газовоздушных смесей происходит при температуре 300-600 °С, а зажигание – 800-1400 °С.

Рассмотрим эти явления более подробно.

## 4.1. САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Когда используют термин «самовоспламенение», имеют в виду возникновение горения в *газовых смесях* горючего с окислителем. Возникновение горения жидких и твердых веществ без участия источника зажигания называют самовозгоранием. Самовозгоранию предшествуют гетерогенные реакции конденсированного вещества с кислородом воздуха. Суть явлений самовоспламенения и самовозгорания одинакова, так как возникновение горения и в том, и в другом случае происходит в результате самоускорения химической реакции из-за недостаточного теплоотвода от зоны, где происходит эта химическая реакция. Несмотря на это самостоятельное возникновение горения в конденсированных веществах имеет свою специфику, связанную с гетерогенным взаимодействием горючего и окислителя, а также с растительным происхождением некоторых твердых горючих материалов (древесина, опилки, сено, торф ...). Поэтому явление самовозгорания рассматривается отдельно.

Большой вклад в развитие теории самовоспламенения внесли российские ученые Н. Н. Семенов, Д. А. Франк-Каменецкий, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес и др. Начало теоретического описания этого явления было положено Н.Н.Семеновым. Рассмотрим основные элементы созданной им тепловой теории.

### 4.1.1. Теория теплового взрыва (теплового самовоспламенения)

В тепловой теории, в которой представлена физическая модель самовоспламенения, рассматриваются только процессы тепловыделения и теплоотвода. Механизм химического взаимодействия во внимание не принимается.

Представим, что в некотором сосуде объемом  $V$  находится горючая газовая смесь (рис. 4.1). Допустим, что температуру стенок сосуда  $T_0$  можно сохранять постоянной в течение всего опыта, независимо от того, происходит или не происходит внутри сосуда химическая реакция. Это вполне допустимо, так как теплоемкость газа во много раз меньше, чем теплоемкость твердого вещества, в данном случае материала стенок сосуда.

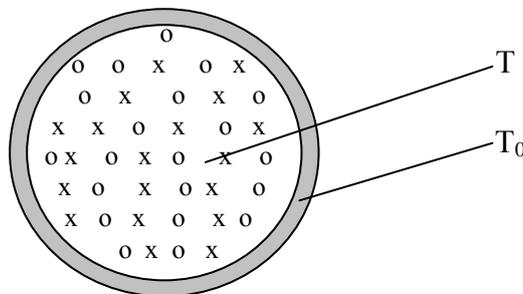


Рис. 4.1. Горючая газовая смесь в сосуде объемом  $V$ :  
x – молекулы горючего; o – молекулы окислителя

В начальный момент времени температура горючей смеси ( $T$ ) равна температуре стенок сосуда ( $T_0$ ). Если эта температура выше, чем температура начала окисления, то внутри сосуда между горючим и окислителем будет происходить химическая реакция. Тепло, выделяющееся в ходе реакции, повысит температуру горючей смеси. Скорость тепловыделения внутри сосуда согласно (1.11) и (1.10) пропорциональна скорости химической реакции

$$q_+ = QWC \cdot QK_{or} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)^{n \cdot t}, \quad (4.1)$$

где  $C_r$  и  $C_o$  – концентрации горючего и окислителя;  
 $n$ ,  $t$  – порядки реакции по компонентам.

Поскольку температура горючей смеси станет выше, чем температура стенок сосуда, то с этого момента начнется процесс теплоотдачи. Тепло от горючей смеси будет уходить в стенку сосуда. Скорость отвода тепла зависит от разницы температур горючей смеси и стенки, т. е.

$$q_- = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (4.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, зависящий от материала стенок сосуда;  
 $S$  – площадь поверхности стенок сосуда;  
 $\frac{S}{V}$  – удельная поверхность теплоотвода (площадь поверхности теплоотвода, приходящаяся на единицу объема).

Таким образом, и скорость тепловыделения (4.1), и скорость теплоотдачи зависят от температуры горючей смеси: чем выше ее температура, тем больше величины  $q_+$  и  $q_-$ .

Итак, с началом химической реакции температура горючей смеси, т. е. температура внутри сосуда начинает повышаться. Ее рост приводит к увеличению скорости реакции и соответственно скорости тепловыделения, одновременно с этим начинается процесс теплоотдачи, скорость которого также увеличивается с ростом температуры внутри сосуда (считаем, что  $T_0$  остается постоянной в течение всего опыта).

Таким образом, в результате саморазогрева и увеличения температуры горючей смеси происходит увеличение как скорости тепловыделения, так и скорости теплоотдачи, при этом с ростом температуры возможны два случая:

1) скорость теплоотвода очень быстро становится равной скорости тепловыделения, т. е. в системе наступает тепловое равновесие и температура перестает изменяться; ее значение немного больше, чем температура стенок сосуда, при этой температуре в газовой смеси идет медленное окисление;

2) скорость теплоотвода увеличивается, но не может сравняться со скоростью тепловыделения; смесь продолжает интенсивно разогреваться. Тепла выделяется все больше и больше, происходит резкое ускорение химической реакции, заканчивающееся максимальным выделением тепла и возникновением пламени. Такое явление называют тепловым взрывом или тепловым воспламенением.

Для удобства анализа условий теплового взрыва Н. Н. Семенов предложил использовать графические зависимости скорости тепловыделения и скорости теплоотдачи от температуры.

Зависимость скорости тепловыделения от температуры (4.1) представляет собой экспоненциальную кривую  $q_+(T)$  (рис. 4.2). Скорость теплоотвода  $q_-(T)$  (4.2) – прямая линия в координатах  $q$  и  $T$ , пересекающая ось абсцисс в точке  $T_0$ . Угол наклона этой прямой согласно уравнению (4.2)

$$\beta = \arctg \alpha \frac{S}{V}.$$

Из графика, представленного на рис. 4.2, следует, что в начальный момент времени при температуре в сосуде, равной  $T_0$ , скорость тепловыделения  $q_+$  имеет определенное значение  $q_+^0$ , а скорость теплоотвода равна нулю. Такое положение приведет к разогреву горючей смеси, причем рост температуры будет происходить пока  $q_+ > q_-$ . При достижении в системе температуры  $T_A$  скорости тепловыделения и теплоотвода выровняются, системой будет достигнуто состояние, соответствующее точке А (точка пересечения кривой  $q_+$  и прямой  $q_-$ ). **скорость тепловыделения**

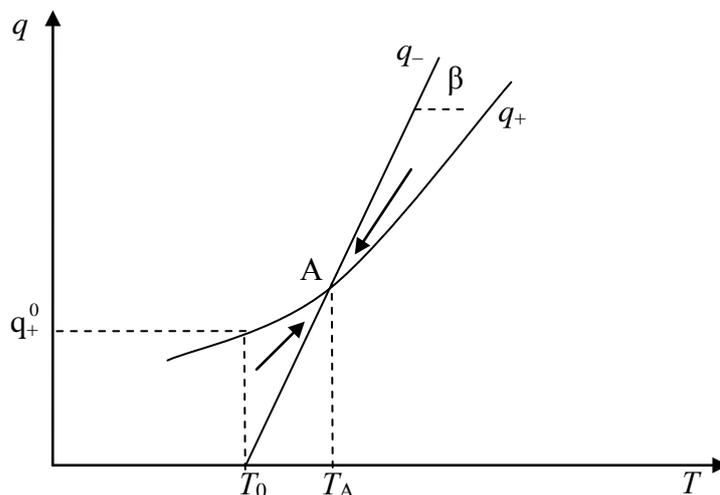


Рис. 4.2. Зависимость скорости тепловыделения и скорости теплоотвода от температуры (случай 1)

Как видно из графика (рис. 4.2) дальнейший саморазогрев горючей смеси станет невозможным. Чтобы убедиться в этом представим, что по

какой-либо причине в системе произошло повышение температуры на  $\Delta T$ . При температуре ( $T_A + \Delta T$ ) скорость теплоотвода больше, чем скорость тепловыделения, это сразу приведет к охлаждению горючей смеси до температуры  $T_A$ . Это означает, что тепловое равновесие, достигнутое системой и отвечающее на графике точке А, является устойчивым. Изменение температуры в системе в сторону уменьшения или увеличения от  $T_A$  приводит к дисбалансу между  $q_+$  и  $q_-$ . Если температура в горючей смеси меньше  $T_A$ , то  $q_+ > q_-$ , и температура начинает повышаться, а если температура в газовой смеси больше  $T_A$ , то  $q_- > q_+$  и ее значение начинает понижаться. Система все время будет стремиться вернуться в состояние, соответствующее точке А.

Таким образом, при температуре на стенках сосуда  $T_0$  в системе будет происходить медленное окисление, в результате этой реакции температура горючей смеси поднимется до  $T_A$  (это может быть на несколько градусов больше, чем  $T_0$ ), при которой будет достигнуто тепловое равновесие между тепловыделением и теплоотводом. Это равновесие будет сохраняться в течение всего времени, пока будет происходить химическая реакция между горючим и окислителем. Изменение температуры горючей смеси во времени показано на рис. 4.3. Ее понижение вновь до  $T_0$  произойдет после того, как реакция в системе прекратится в результате расходования реагентов.

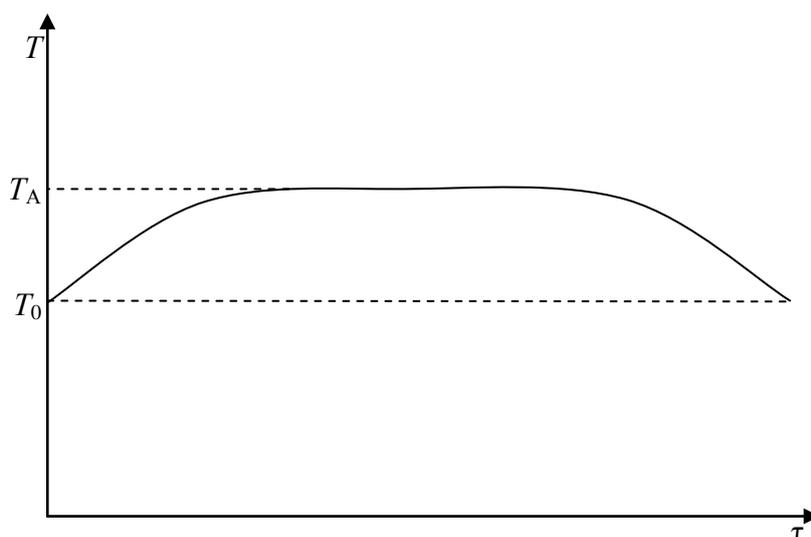


Рис. 4.3. Изменение температуры горючей смеси во времени при температуре стенок сосуда  $T_0$

Теперь рассмотрим другой возможный случай. Представим себе тот же сосуд, что и в первом опыте, но только температуру стенок значительно повысим. Повышение температуры стенок сосуда отразится на графике  $q(T)$

смещением прямой теплоотвода вправо (рис. 4.4). Наклон прямой не изменился, так как величины  $\alpha$ ,  $S$  и  $V$  остались прежними. Допустим, была выбрана такая температура  $T_0^1$ , при которой кривая  $q_+$  и прямая  $q_-$  не пересекаются. Это означает, что с самого начала, когда температура горючей смеси равна температуре стенок сосуда  $T_0^1$ , и в течение развития всего процесса скорость тепловыделения в системе превышает скорость теплоотвода. Рост температуры газовой смеси приводит к увеличению скорости тепловыделения и скорости теплоотвода. Однако тепла выделяется все время больше, чем отводится и поэтому тепловое равновесие в системе не устанавливается. Прогрессирующий саморазогрев в системе приводит к тепловому взрыву, заканчивающемуся появлением пламени. Такое возникновение горения называют самовоспламенением.

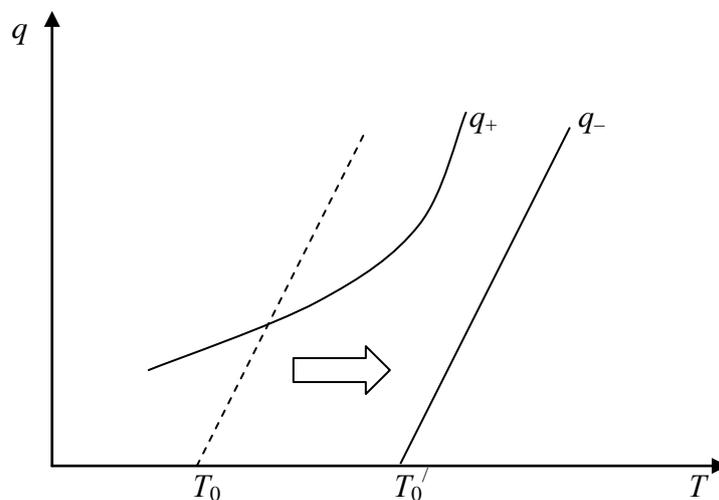


Рис. 4.4. Зависимость скорости тепловыделения и скорости теплоотвода от температуры (случай 2)

Изменение температуры во времени при тепловом взрыве показано на рис. 4.5.

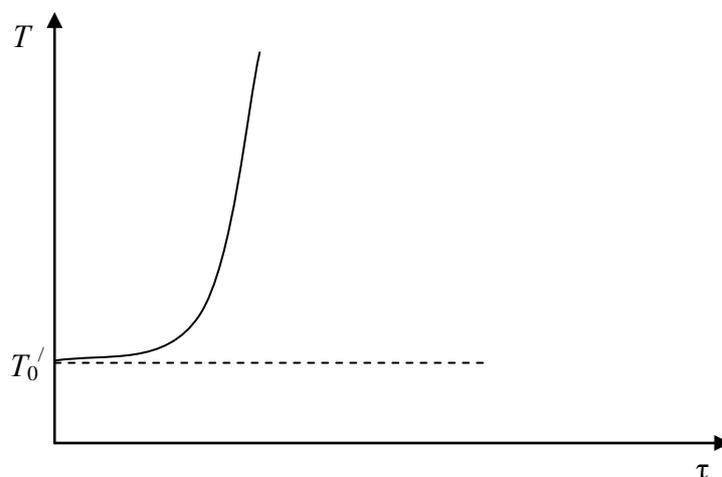


Рис. 4.5. Изменение температуры горючей смеси во времени при температуре стенок сосуда  $T_0^1$

Итак, в первом случае при температуре стенок сосуда, равной  $T_0$ , в горючей газовой смеси происходило медленное окисление, а во втором – при температуре стенок  $T_0^1$  в системе происходит тепловой взрыв. Критическому случаю, разделяющему медленный стационарный процесс от взрывного, соответствует случай, при котором кривая тепловыделения и прямая теплоотвода только касаются друг друга. Рассмотрим его на графике (рис. 4.6).

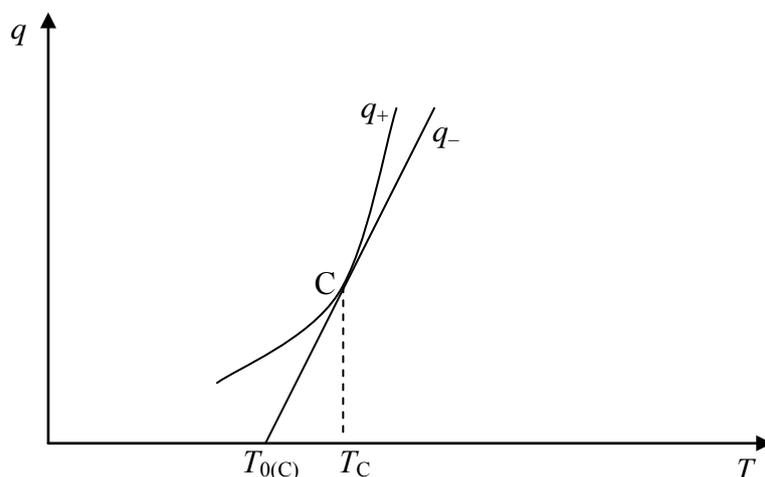


Рис. 4.6. Зависимость скорости тепловыделения и скорости теплоотвода от температуры (критический случай)

Температуру стенок сосуда для этого случая обозначим  $T_{0(C)}$ . При этой температуре в горючей смеси скорость тепловыделения  $q_+ > 0$  и температура смеси начинает повышаться. При достижении системой состояния, соответствующего точке  $C$ , скорости тепловыделения и теплоотвода выравниваются ( $q_+ = q_-$ ), наступает тепловое равновесие. Однако в отличие от первого случая это равновесие неустойчивое, малейшее увеличение температуры в системе приводит к превышению скорости тепловыделения над скоростью теплоотвода и, как следствие, к тепловому взрыву. Таким образом,  $T_{0(C)}$  является минимальной температурой стенок сосуда, при которой в горючей смеси происходит тепловой взрыв. Температурой самовоспламенения называется минимальная температура горючей смеси, при которой начинается резкое ускорение химической реакции, заканчивающееся пламенным горением. На графике – это  $T_C$ . Если температура стенок сосуда ниже  $T_{0(C)}$ , система приходит к состоянию устойчивого теплового равновесия, в горючей смеси идет медленная химическая реакция; если температура стенок сосуда выше  $T_{0(C)}$ , в системе тепловое равновесие не устанавливается – происходит тепловой взрыв. При температуре стенок сосуда, равной  $T_{0(C)}$ , система приходит в состояние неустойчивого теплового

равновесия. Такое состояние называется критическим. На графике (рис. 4.6) этому состоянию соответствует точка  $C$ . Математически условия появления точки  $C$ , т. е. появления состояния неустойчивого теплового равновесия, могут быть записаны следующим образом

$$\begin{aligned} 1) & q_+ = q_-; \\ 2) & \frac{dq_+}{dT} = \frac{dq_-}{dT}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Первое условие означает наличие общей точки для  $q_+$  и  $q_-$ , а второе указывает на то, что общая точка для  $q_+$  и  $q_-$  является точкой касания (в точке касания первые производные функций  $q_+(T)$  и  $q_-(T)$  равны). Эти два условия, выраженные математически, называют *критическими условиями самовоспламенения*. Изменение температуры во времени для этого предельного условия показано на рис. 4.7. Время от начала опыта до достижения критической точки  $C$ , т. е. до момента, с которого начинает развиваться процесс самовоспламенения, называется периодом индукции теплового взрыва (самовоспламенения).

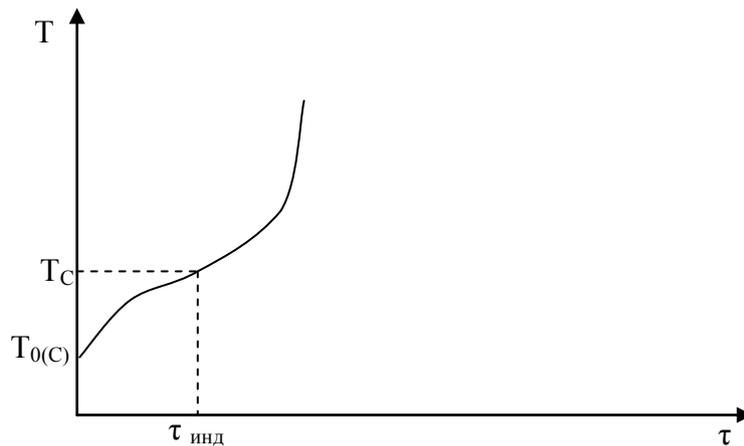


Рис. 4.7. Зависимость температуры горючей смеси от времени при температуре стенок  $T_{0(C)}$

Критические условия самовоспламенения (4.3) позволяют оценить разницу между величинами  $T_C$  и  $T_{0(C)}$ , т. е. между температурой самовоспламенения и температурой стенок сосуда при самовоспламенении. Для этого подставим выражения для  $q_+$  и  $q_-$  в уравнение (4.3)

$$\begin{aligned} 1) & QKq \exp\left(-\frac{E}{RT_C}\right) \cdot C_r^n \cdot C_o^m = \frac{S}{V} (T_C - T_{0(C)}) \\ 2) & QKq \exp\left(-\frac{E}{RT_C}\right) \cdot C_r^n \cdot C_o^m \cdot \frac{E}{RT_C^2} = \frac{S}{V} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Если почленно разделить правые и левые части уравнений (4.4), то получим:

$$\frac{RT_C^2}{E} = (T_C - T_{o(C)}). \quad (4.5)$$

Разница между  $T_C$  и  $T_{o(C)}$  называется предвзрывным разогревом.

$$\Delta T = (T_C - T_{o(C)}). \quad (4.6)$$

Оценим величину предвзрывного разогрева. Для большинства реакций окисления углеводородов энергия активации составляет 80–160 кДж/моль, а температура стенок сосуда, при которой происходит самовоспламенение 600–900 К, если принять для  $E$  и  $T_o$  средние значения этих величин, то можно установить, что величина  $\Delta T$  при самовоспламенении составляет всего 36 К.

Таким образом, разница между температурой самовоспламенения и температурой стенки, при которой происходит самовоспламенение, не большая. На практике при экспериментальном определении температуры самовоспламенения для удобства измерения за температуру самовоспламенения принимают минимальную температуру стенок сосуда  $T_{o(C)}$ , при которой в нем происходит самовоспламенение.

Измеренные значения температуры самовоспламенения для некоторых веществ приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Вещество	Метан	Этан	Гексан	Диэтиловый эфир
Хим. формула	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
$T_{св}$ , К	810	745	507	437

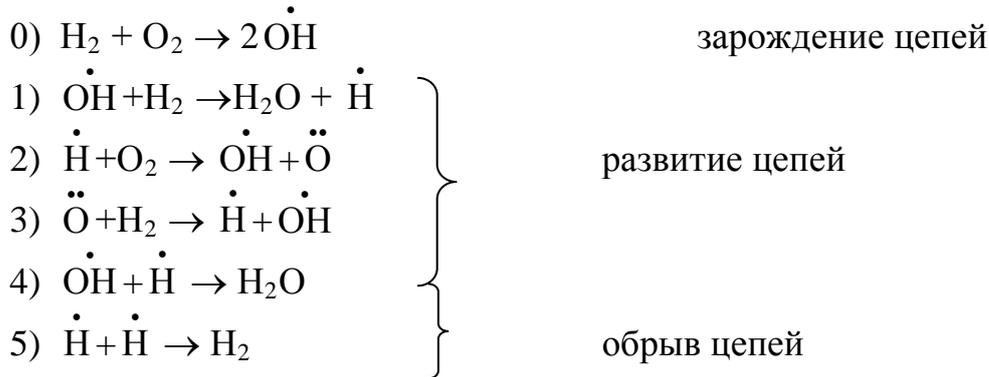
В ряду предельных углеводородов температура самовоспламенения снижается с увеличением длины углеродной цепи. Это хорошо видно из данных, приведенных в табл. 4.1 (метан, этан и гексан). Легко самовоспламеняются пары диэтилового эфира в воздухе. Его температура самовоспламенения составляет 437 К (164 °С).

#### 4.1.2. Понятие о цепном взрыве

При рассмотрении теплового взрыва мы не касались механизма химической реакции окисления. За основной фактор, приводящий к увеличению скорости химической реакции, принимали температуру, считая, что увеличение скорости реакции происходит только при повышении температуры в соответствии с уравнением Аррениуса. На самом деле природа процесса самовоспламенения значительно сложнее.

Химические реакции взаимодействия кислорода с горючими веществами являются разветвленно-цепными. При протекании таких реакций их ускорение может происходить не только в результате повышения температуры, но и в результате увеличения числа активных частиц. Резкий прогрессирующий рост числа активных частиц в ходе протекания химической

реакции называют цепным взрывом. Рассмотрим природу этого явления на примере реакции окисления водорода



В ходе химической реакции окисления водорода образование активных частиц происходит при столкновении двух молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . В реакциях развития цепей увеличение числа активных частиц происходит в результате разветвления цепей по реакциям 2 и 3. Исчезают активные частицы по реакциям 4 и 5 в результате столкновений друг с другом. Если общее количество активных частиц ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{H}}$ ,  $\ddot{\text{O}}$ ) в единице объема обозначить  $n_a$ , то уравнение скорости изменения числа активных частиц во времени можно записать в следующем виде

$$\frac{dn_a}{d\tau} = \omega_0 + k_p n_a - k_{об} n_a, \quad (4.7)$$

где  $\omega_0$  – скорость образования активных частиц на стадии зарождения цепей (стадия 0);

$k_p$  – константа скорости разветвления цепей, а  $k_p n_a$  – скорость образования активных частиц в реакциях разветвления цепей (2 и 3);

$k_{об}$  – константа скорости обрыва цепей, а  $k_{об} n_a$  – скорость исчезновения активных частиц в реакциях обрыва цепей (4 и 5).

Проведем преобразования в (4.7) и получим:

$$\frac{dn_a}{d\tau} = \omega_0 + k n_a, \quad (4.8)$$

где  $k = k_p - k_{об}$ .

В зависимости от значений величин  $k_p$  и  $k_{об}$  возможны два случая:

1) если  $k_{об} > k_p$ , то (4.8) примет вид

$$\frac{dn_a}{d\tau} = \omega_0 - k n_a.$$

После интегрирования этого выражения получим

$$n_a = \frac{\omega_0}{k} (1 - e^{-k\tau}). \quad (4.9)$$

Согласно выражению (4.9) концентрация активных частиц со временем становится постоянной величиной. Действительно, при  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $n_a \rightarrow \frac{\omega_0}{k}$ . Графически это можно изобразить следующим образом

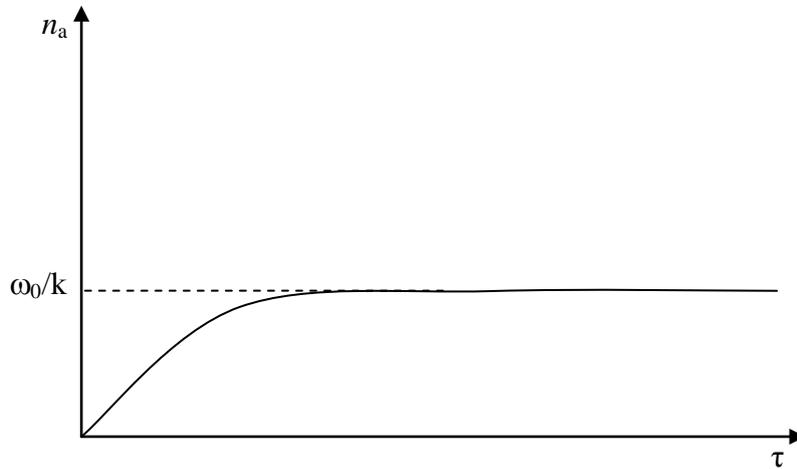


Рис. 4.8. Изменение концентрации активных частиц в ходе химической реакции при  $k_{об} > k_p$

Очень быстро (за время  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  с) концентрация активных частиц достигает стационарного значения ( $n_a = \frac{\omega_0}{k}$ ) и далее реакция протекает при этой стационарной концентрации активных частиц;

2) если  $k_{об} > k_p$ , то величина  $k > 0$  и интегрирование выражения  $\frac{dn_a}{d\tau} = \omega_0 + kn_a$  приводит к виду

$$n_a = \frac{\omega_0}{k} (e^{k\tau} - 1). \quad (4.10)$$

Анализируя выражение (4.10), можно убедиться, что при  $k_{об} > k_p$  концентрация активных частиц в ходе химической реакции нарастает по экспоненциальному закону (при  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $n_a \rightarrow \infty$ ) (рис. 4.9).

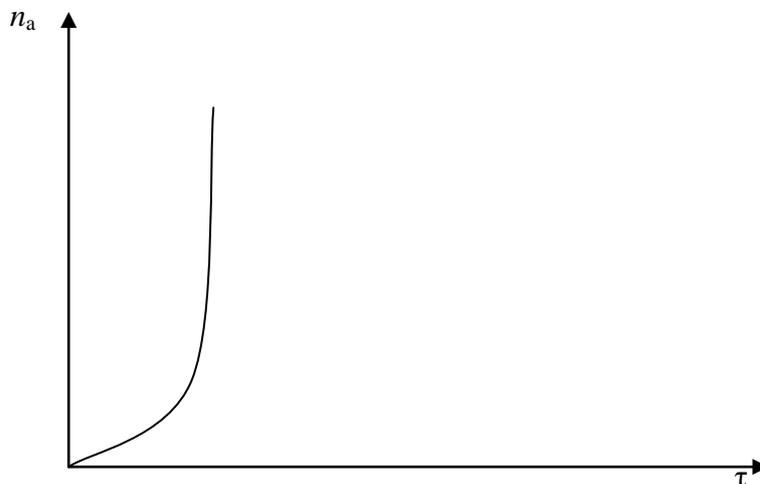


Рис. 4.9. Изменение концентрации активных частиц в ходе химической реакции при  $k_p > k_{об}$

Такой рост концентрации активных частиц называется цепным взрывом.

Таким образом, при протекании разветвленной цепной реакции, а таковыми являются практически все реакции окисления, в зависимости от условий может устанавливаться равновесие между образованием и гибелью активных частиц, и тогда реакция происходит при постоянной (стационарной) концентрации активных частиц. Если равновесие не устанавливается и число активных частиц лавинообразно нарастает, то в системе происходит цепной взрыв или, как еще говорят, цепное воспламенение.

Увеличение числа активных частиц приводит к росту скорости реакции и соответственно к росту скорости тепловыделения. Однако в случае цепного взрыва интенсивное тепловыделение является следствием роста числа активных частиц. Уже из этого ясно, что в процессах окисления тепловой и цепной механизмы взаимосвязаны. Для реакций, протекающих с разветвлением цепей, практически не встречается чисто тепловой или чисто цепной взрыв. Как правило, при самовоспламенении кислородсодержащих горючих смесей самоускорение химической реакции происходит в результате нарушения как теплового, так и цепного равновесия. Можно сказать, что механизм самовоспламенения в этом случае смешанный – цепочно-тепловой. Такое двойное самоускорение приводит к тому, что граница между стационарным и взрывным режимами реакции очень резкая. Например, в смеси  $H_2+O_2$  при температуре  $550\text{ }^{\circ}C$  происходит медленное окисление с небольшим разогревом, а при  $553\text{ }^{\circ}C$  взрыв.

#### **4.1.3. Зависимость температуры самовоспламенения от различных факторов**

Тепловая теория самовоспламенения позволяет проводить простейший анализ влияния различных факторов на температуру самовоспламенения и во многих случаях объяснить такое влияние.

С позиций тепловой теории самовоспламенения все факторы, оказывающие влияние на скорость тепловыделения и скорость теплоотвода, будут сказываться на величине температуры самовоспламенения.

1. Зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючего.

Изменение концентрации горючего приводит к изменению скорости химической реакции и соответственно к изменению скорости тепловыделения. Для двухкомпонентной горючей смеси (горючее + окислитель) скорость

химической реакции максимальна при стехиометрической концентрации горючего, увеличение или уменьшение концентрации горючего приводит к ее уменьшению. На рис. 4.10 и 4.11 показаны зависимости скорости химической реакции и скорости тепловыделения от концентрации горючего.

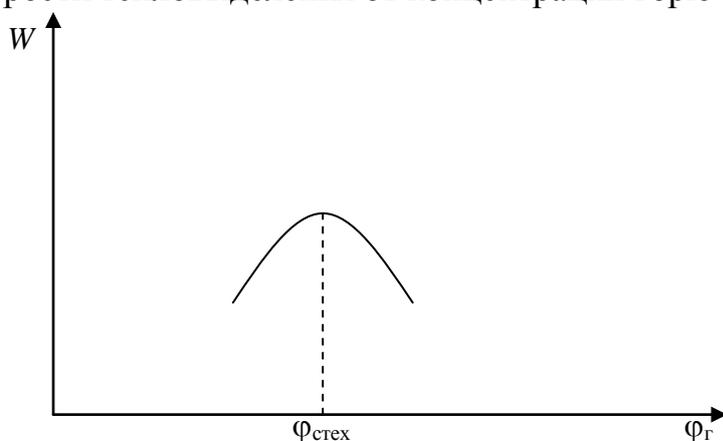


Рис. 4.10. Зависимость скорости химической реакции от концентрации горючего

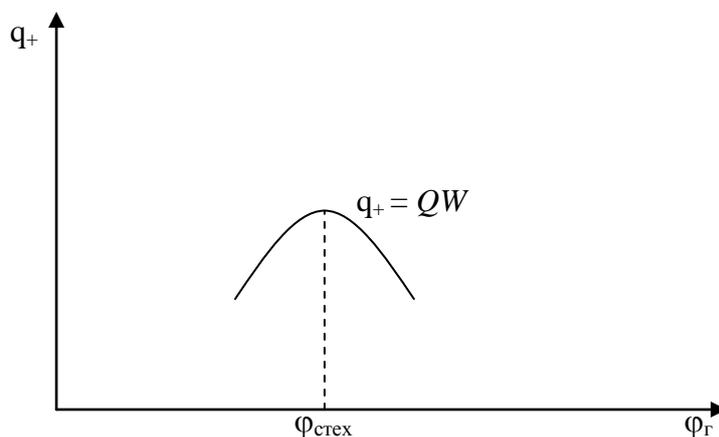


Рис. 4.11. Зависимость скорости тепловыделения от концентрации горючего

Чем выше скорость тепловыделения, тем лучше условия для самовоспламенения. Минимальная температура самовоспламенения будет наблюдаться для стехиометрической смеси, в которой скорость тепловыделения максимальна. Уменьшение или увеличение концентрации горючего относительно стехиометрической смеси будет приводить к увеличению температуры самовоспламенения.

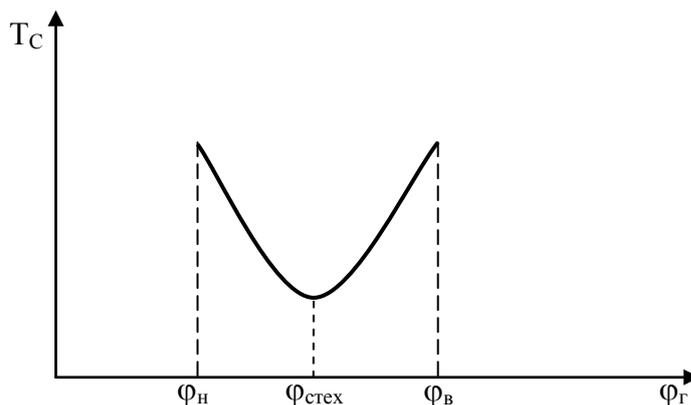


Рис. 4.12. Зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючего

Правильность этого вывода о характере зависимости температуры самовоспламенения от концентрации горючего можно продемонстрировать с помощью диаграммы Н. Н. Семенова. На рис. 4.13 приведены кривая тепловыделения  $q_+^1$  при определенной концентрации горючего и соответствующая критическому условию самовоспламенения прямая теплоотдачи  $q_-^1$ . Допустим, концентрация горючего вещества в смеси изменилась, и как показано на графике, переместилась от стехиометрической на некоторое расстояние. Скорость тепловыделения в этом случае уменьшается, т. е. кривая тепловыделения  $q_+^{11}$  опустится ниже. Критическому условию будет соответствовать уже прямая теплоотдачи  $q_-^{11}$ .

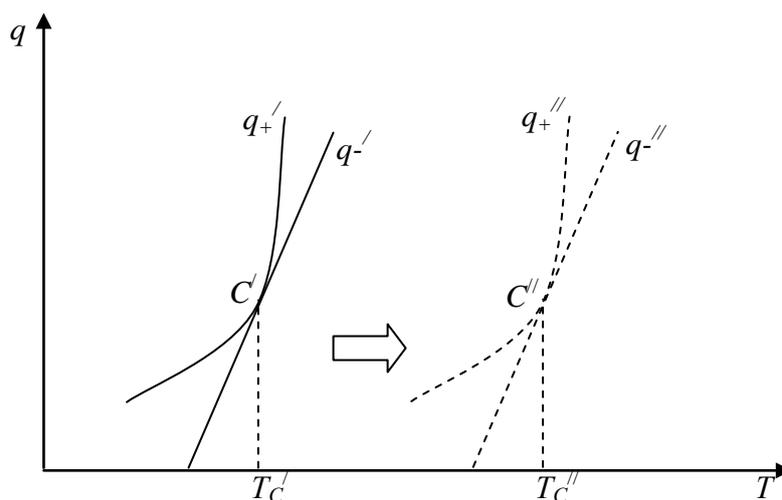


Рис. 4.13. Зависимость скорости тепловыделения и теплоотдачи при различных концентрациях горючего

Обратим внимание, что наклон прямой не изменяется, так как изменение концентрации горючего не влияет на величину  $\alpha \frac{S}{V}$  в уравнении (4.2). Из представленного графика видно, что снижение скорости тепловыделения приводит к увеличению температуры самовоспламенения.

На практике положение минимума температуры самовоспламенения в большинстве случаев не совпадает точно со стехиометрической концентрацией. Поэтому правильнее говорить, что минимальная

температура самовоспламенения наблюдается при концентрации, близкой к стехиометрической. Небольшой сдвиг минимума температуры самовоспламенения от стехиометрии объясняется особенностями кинетики цепной реакции, механизм которой в тепловой теории не учитывается.

## 2. Зависимость температуры самовоспламенения от объема сосуда.

Проанализируем влияние объема сосуда на температуру самовоспламенения с помощью тепловой теории.

Изменение объема сосуда приведет к изменению скорости теплоотдачи. В уравнение для скорости теплоотдачи (4.2) входит удельная поверхность теплоотвода  $\frac{S}{V}$ , величина которой уменьшается при увеличении размеров сосуда. На графике, соответствующем критическому условию самовоспламенения (случай касания кривой тепловыделения и прямой теплоотвода), увеличение объема сосуда приведет к уменьшению наклона прямой  $q_-^1$  (рис. 4.14), и тогда уже условие касания  $q_+$  и  $q_-^{11}$  будет соблюдаться при более низкой температуре стенок сосуда  $T_0^{11}$ . Как видно из рисунка 4.14 температура самовоспламенения при этом уменьшается с  $T_C^1$  до  $T_C^{11}$ .

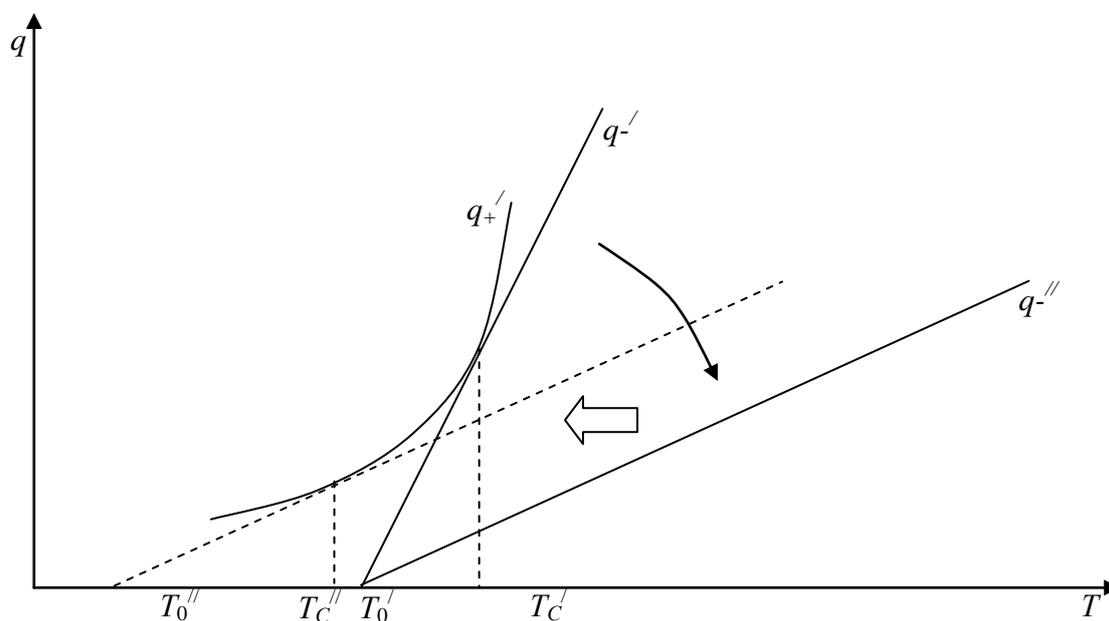


Рис. 4.14. Зависимость скорости тепловыделения и теплоотдачи при различных объемах сосуда

Вид экспериментальной зависимости  $T_C$  от  $V$  сосуда показан на рис. 4.15.

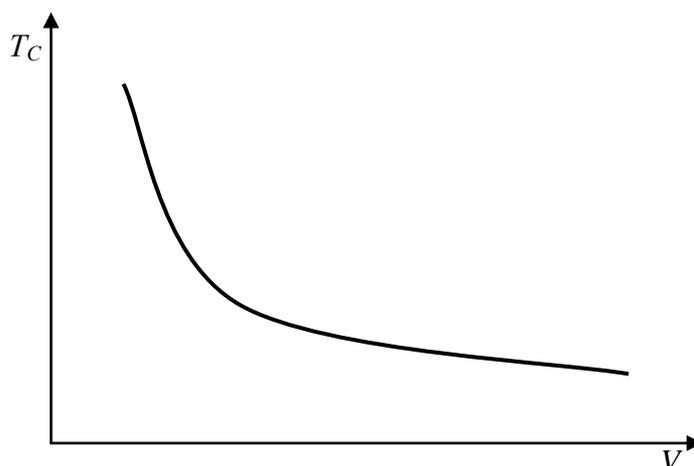


Рис. 4.15. Зависимость температуры самовоспламенения от объема сосуда

Измеренные значения температуры самовоспламенения (в К) для некоторых веществ в сосудах различного объема приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Вещество	Химическая формула	Объем сосуда, л				
		0,008	0,035	0,2	1	12
Ацетон	$C_3H_6O$	949	843	792	764	740
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	485	470	453	443	433
Метиловый спирт	$CH_3OH$	771	746	714	701	659

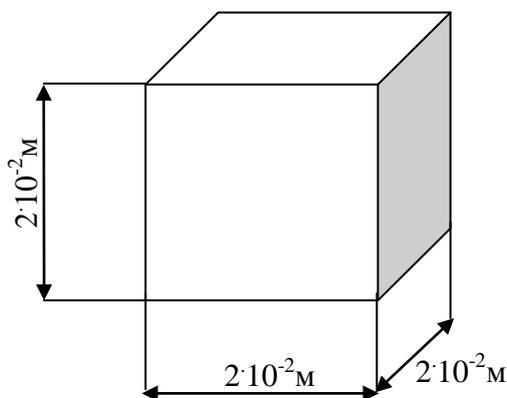
Снижение температуры самовоспламенения при увеличении объема сосуда происходит не бесконечно. Экспериментальные исследования показали, что при объеме сосуда более 12 л температура самовоспламенения горючей смеси изменяется незначительно. Объясняется это тем, что в больших объемах самовоспламенение происходит не во всем объеме одно-

временно, а лишь в небольшой его части, там, где создаются наиболее благоприятные условия. Поэтому в большом сосуде величина  $\frac{S}{V}$  существенно не влияет на теплоотвод и температура самовоспламенения от нее практически уже не зависит.

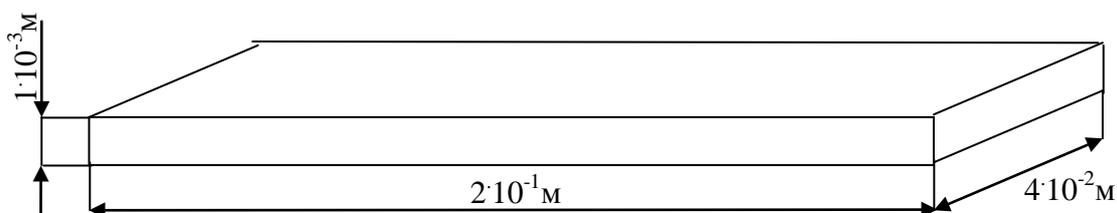
### 3. Влияние других факторов.

Удельная поверхность теплоотвода ( $\frac{S}{V}$ ) может изменяться и при неизменном  $V$ , так как ее величина зависит от формы сосуда. Например, при одном и том же объеме площадь поверхности куба больше площади поверхности шара (сферическая поверхность имеет наименьшую поверхность). Это означает, что форма сосуда тоже влияет на температуру самовоспламенения. Чем больше площадь поверхности, тем больше скорость теплоотвода. Увеличение скорости теплоотвода, как это видно из предыдущего примера, приводит к увеличению температуры самовоспламенения.

При одном и том же объеме сосуду можно придать такую форму, что самовоспламенение в нем станет невозможным. На рис. 4.16 изображены объемы разной формы, которые вмещают одинаковое количество смеси метана с воздухом.



a)



б)

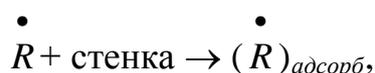
Рис. 4.16. Сосуды, имеющие одинаковый объем и разную поверхность

$$a) V = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3, S = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2;$$

$$б) V = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3, S = 16,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$$

В первом объеме (куб) при нагреве смеси происходит самовоспламенение, во втором (щель) – не происходит.

В рассматриваемых выше примерах влияние концентрации горючего, объема смеси и удельной поверхности теплоотвода на температуру самовоспламенения удается качественно объяснить с помощью тепловой теории. Создается впечатление, что цепной механизм реакции при самовоспламенении можно даже не принимать во внимание. Такое кажущееся доминирование тепловых процессов в рассмотренных примерах объясняется тем, что во многих случаях изменения в механизме цепной реакции, вызванные каким-либо из внешних факторов, приводят к аналогичному конечному результату. С позиций цепного механизма факторы, приводящие к увеличению скорости разветвления цепей и уменьшению скорости гибели активных частиц, будут приводить к повышению скорости химической реакции и соответственно к снижению температуры самовоспламенения. И наоборот, уменьшение скорости разветвления цепей и увеличение скорости обрыва цепей приведет соответственно к уменьшению скорости химической реакции и повышению температуры самовоспламенения. Например, при увеличении удельной поверхности сосуда  $\frac{S}{V}$  увеличивается скорость гибели активных частиц по гетерогенной реакции



где  $\overset{\bullet}{R}$  – любая активная частица (H, OH, CH<sub>3</sub> ...).

Чем больше удельная поверхность сосуда, тем больше активных частиц адсорбируется на его стенках и перестает участвовать в развитии цепей. Это приводит к уменьшению скорости химической реакции и соответственно к повышению температуры самовоспламенения.

Таким образом, изменения в цепных и тепловых процессах, вызванные изменением величины  $\frac{S}{V}$ , приводят к одинаковому результату, усиливая его.

Различное влияние тепловых процессов и цепного механизма проявляется при изменении давления в горючей смеси. Уменьшение давления в

горючей смеси согласно тепловой теории должно приводить к повышению температуры самовоспламенения, так как при уменьшении давления уменьшаются концентрации и горючего, и окислителя в единице объема. Это должно приводить к снижению скорости реакции и соответственно уменьшению скорости тепловыделения. Однако на практике при давлениях ниже атмосферного наблюдается прямо противоположное явление: с уменьшением давления в смеси температура самовоспламенения начинает снижаться (на рис. 4.17 область давления от  $P_1$  до  $P_2$ ).

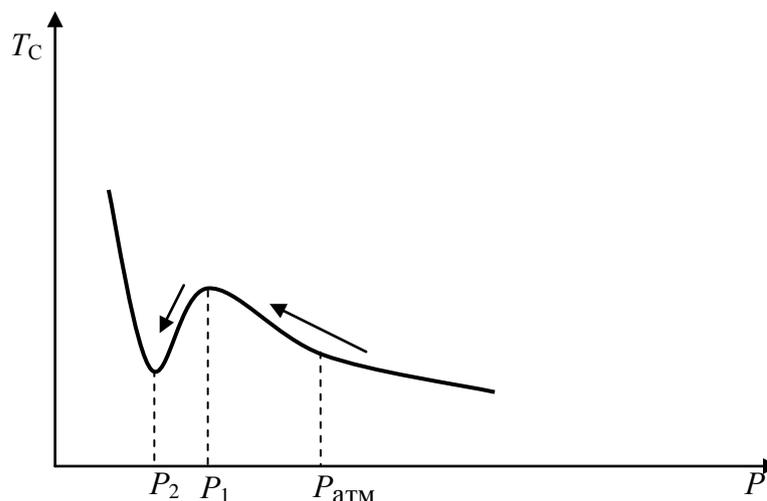


Рис. 4.17. Зависимость температуры самовоспламенения от давления горючей смеси

Такое снижение температуры самовоспламенения при уменьшении давления от  $P_1$  до  $P_2$  можно объяснить, только основываясь на изменениях в механизме цепной реакции. При низких давлениях возрастает вероятность разветвления цепей, которое приводит к росту скорости химической реакции. В этой области влияние тепловых процессов минимально, поэтому ее называют областью цепного взрыва (воспламенения).

На температуру самовоспламенения могут влиять и другие факторы. Например, присутствие в горючей смеси посторонних веществ, которые по влиянию на химический процесс реакции окисления, можно разбить на три группы. Первая группа: нейтральные вещества, не оказывающие на него влияния. Их действие основано на простом разбавлении горючей смеси и изменении его теплофизических свойств. С добавлением таких веществ из-за уменьшения концентраций горючего и окислителя скорость химической реакции снижается. Это приводит к увеличению температуры самовоспламенения. К первой группе веществ, исполь-

зующихся в практике пожаровзрывопреждения, относят негорючие газы:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ , эффективность действия которых определяется их теплофизическими свойствами. Вторая группа веществ – химически активные ингибиторы – вещества, участвующие в химическом превращении и тормозящие процесс окисления. В отличие от нейтральных веществ ингибиторы действуют более эффективно (рис. 4.18). Наиболее эффективными химически активными ингибиторами взрывопреждения являются галогеносодержащие вещества: хладоны 12В1 ( $\text{CF}_2\text{ClBr}$ ), 13В1 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ), 13И1 ( $\text{CF}_3\text{I}$ ), 114В2 ( $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ) и др. Третья группа веществ – промоторы. Это вещества, ускоряющие процесс окисления, их присутствие в горючей смеси будет приводить к снижению температуры самовоспламенения.

На температуру самовоспламенения оказывает влияние и материал стенок сосуда, в котором разогревается горючая смесь. Здесь роль играет не только теплопроводность стенки сосуда, но и ее каталитическая активность. В отсутствие катализа чем больше теплопроводность материала стенок сосуда и соответственно скорость теплоотвода, тем выше температура самовоспламенения.

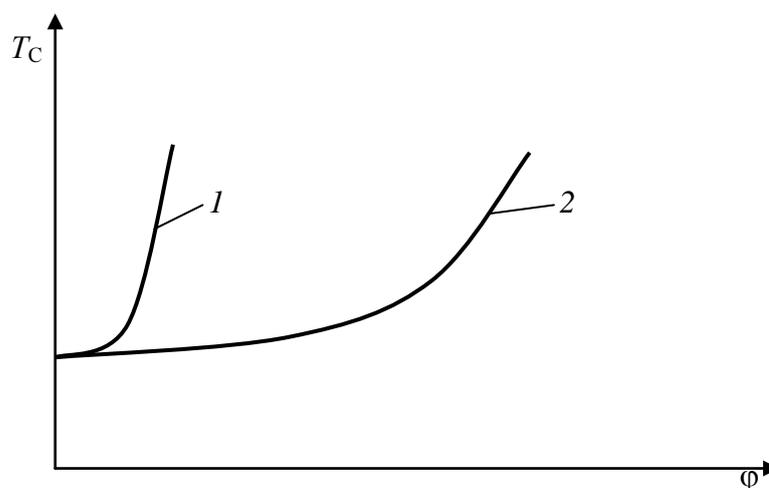


Рис. 4.18. Зависимость температуры самовоспламенения горючей смеси от концентрации ингибитора (1) и нейтрального газа (2)

#### 4.1.4. Экспериментальные методы определения температуры самовоспламенения

Существует целый ряд методов определения температуры самовоспламенения, которые отличаются главным образом способами нагрева и

смешения горючего с окислителем. Стандартную температуру самовоспламенения определяют для стехиометрического состава смеси в сосудах стандартного размера. Наиболее распространенными методами определения температуры самовоспламенения являются метод капли и метод впуска.

### 1. Метод капли.

Как правило, этот метод используется для определения температуры самовоспламенения жидких веществ. В предварительно нагретую с помощью нагревательной печи коническую колбу (рис. 4.19) пипеткой вводят определенную порцию вещества.

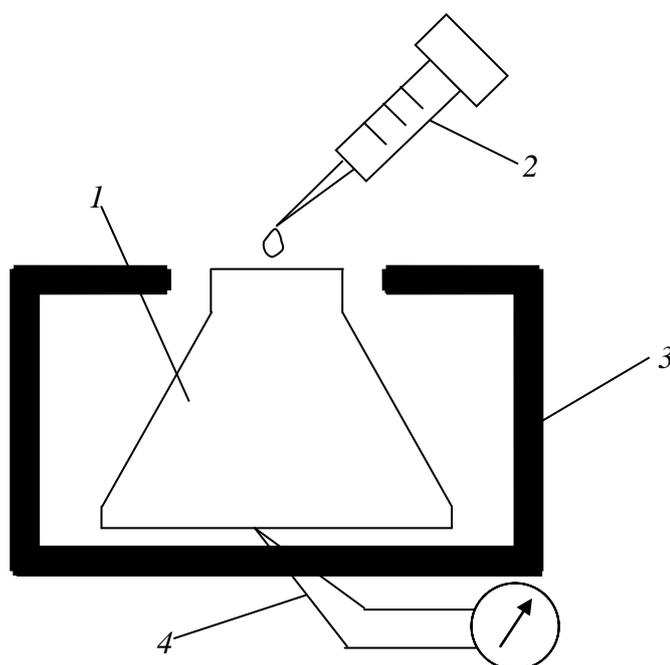


Рис. 4.19. Схема установки для определения  $T_{св}$  методом капли:

1 – реакционный сосуд; 2 – микропипетка;  
3 – нагревательная печь; 4 – термопара

Количество вводимого вещества определяют с таким расчетом, чтобы при его испарении в реакционном сосуде образовалась паровоздушная смесь заданного состава. За температуру самовоспламенения принимают минимальную температуру стенки сосуда, при которой воспламеняется паровоздушная смесь. Время с момента ввода вещества до появления пламени принимают за период индукции.

### 2. Метод впуска.

Обычно этот метод используют для газообразных веществ и легкокипящих жидкостей. В предварительно нагретый и отвакуумированный реакционный сосуд впускают заранее приготовленную горючую газовую смесь заданного состава. За температуру самовоспламенения принимают минимальную температуру стенок сосуда, при которой смесь воспламеняется.

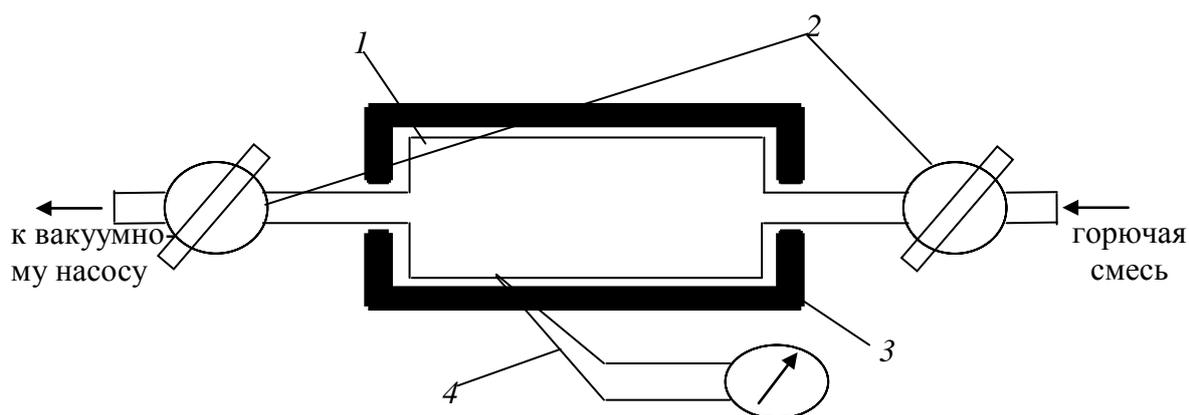


Рис. 4.20. Схема установки для определения  $T_{св}$  методом впуска:  
 1 – реакционный сосуд; 2 – краны;  
 3 – нагревательная печь; 4 – термопара

На практике положение минимума температуры самовоспламенения в большинстве случаев не совпадает точно со стехиометрической концентрацией, поэтому экспериментально определяют температуру самовоспламенения для смесей с различным содержанием горючего. Затем по зависимости  $T_C$  от концентрации горючего (рис. 4.21) находят минимальную температуру самовоспламенения, которую и принимают за температуру самовоспламенения данного горючего вещества.

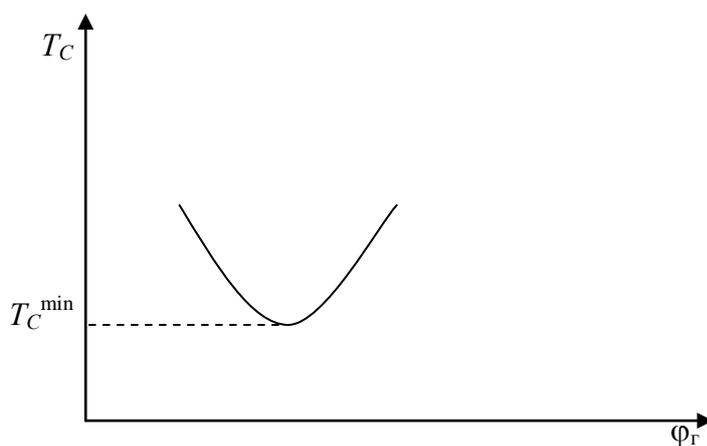


Рис. 4.21. Зависимость температуры самовоспламенения от концентрации горючего

## 4.2. САМОВОЗГОРАНИЕ

### 4.2.1. Отличительные особенности самовозгорания

По своей природе явления самовозгорания и самовоспламенения одинаковы. Самовозгорание, как и самовоспламенение – процесс возникновения горения за счет саморазогрева всей системы при взаимодействии горючего с окислителем. Отличие между самовоспламенением и самовозгоранием состоит в следующем. Самовоспламенением называют возникновение горения газообразного горючего вещества в газовой смеси с окислителем. А самовозгорание – возникновение горения конденсированного горючего вещества (твердого или жидкого) при контакте с окислителем. В первом случае между горючим и окислителем происходит гомогенная газофазная химическая реакция, заканчивающаяся появлением пламени. Во втором – между конденсированным горючим и газообразным окислителем происходит гетерогенная реакция. Реакция идет на поверхности горючего вещества, контактирующей с окислителем. При этом возникающее горение сначала может быть гетерогенным. Такое горение подобно тлению. Гетерогенное горение в дальнейшем может переходить в пламенное (гомогенное) горение, если при испарении или термическом разложении конденсированного горючего будет образовываться достаточное количество горючих газообразных веществ.

Поскольку гетерогенная химическая реакция окисления протекает на поверхности раздела фаз, то ее скорость пропорциональна величине этой поверхности. Поэтому при самовозгорании большое значение имеет дисперсность материала, от которой зависит площадь поверхности контакта горючего с окислителем. Чем выше дисперсность материала, тем больше площадь поверхности контакта горючего с окислителем, а это значит – создаются лучшие условия для протекания гетерогенной реакции окисления и самовозгорания.

Жидкие горючие вещества могут иметь большую поверхность контакта, если они нанесены на твердые дисперсные или волокнистые материалы (песок, ткань, вата, стекловолокно и др.).

В отличие от самовоспламенения при самовозгорании минимальная температура, с которой может начинаться саморазогрев, приводящий к возникновению горения, значительно ниже. Если при самовоспламенении это примерно 200-300 °С, то при самовозгорании для некоторых веществ 20-50 °С. Накопление тепла при этом происходит медленно, поэтому период индукции самовозгорания значительно больше. Если при самовоспламенении его значение составляет от нескольких секунд до нескольких десятков секунд, то при самовозгорании – от нескольких часов до нескольких суток.

#### 4.2.2. Вещества и материалы, склонные к самовозгоранию

Наибольшее количество самовозгорающихся веществ – твердые. Из жидких веществ самовозгораются в основном олифы и растительные масла.

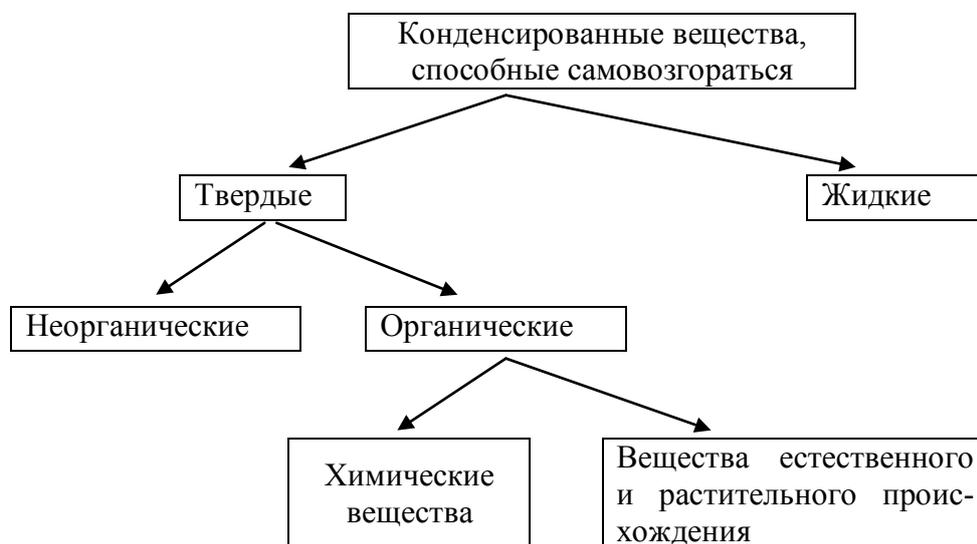
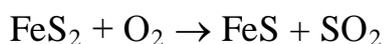


Рис. 4.22. Виды конденсированных веществ, способных самовозгораться

Среди твердых горючих веществ, склонных к самовозгоранию, есть как органические, так и неорганические вещества. Некоторые неорганические вещества легко самовозгораются при контакте с воздухом. Это белый фосфор, щелочные металлы, такие как калий, рубидий, цезий, активные химические соединения (гидриды металлов и др.). Эти вещества в природе в свободном виде не встречаются, а будучи получены искусственно хранятся в специальных условиях без доступа воздуха. К самовозгоранию способны металлы в мелкодисперсном состоянии. Особенно пирофорными являются порошки циркония, магния, алюминия, титана и их сплавы. Самовозгораться могут мелкодисперсные порошки железа, никеля, меди, если размер их частиц порядка  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  мкм. Из самовозгорающихся твердых

неорганических веществ наиболее распространены сульфиды железа  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeS}$ . Сульфиды железа встречаются в природе (серный колчедан) и могут также образовываться в технологической аппаратуре в результате коррозии стали в среде, содержащей сероводород. Большое количество пирофорных отложений в виде сульфидов железа и свободной серы образуется в стальных резервуарах при хранении сернистой нефти. Пемзообразные пирофорные отложения накапливаются в основном на внутренней поверхности кровли резервуара. При благоприятных условиях (достаточно большая толщина пирофорных отложений, прогрев кровли от солнечной радиации, поступление воздуха в резервуар при откачке нефти) приводит к тому, что процесс окисления пирофорных отложений резко ускоряется и это может привести к их самовозгоранию. Наиболее активным по отношению к кислороду является  $\text{FeS}_2$  (пирит). При окислении пирита



выделяется большое количество тепла, около 220 кДж/моль. Возникающее в результате самовозгорания горение при низком содержании серы в пирофорных отложениях идет в гетерогенном режиме по указанной выше реакции. Если свободной серы в пирофорных отложениях много и она, испаряясь (для серы  $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$ ), образует паровоздушную смесь с концентрацией серы выше НКПР, то эта паровоздушная смесь самовоспламеняется ( $T_C = 220^\circ\text{C}$ ) и горение становится гомогенным с характерным пламенем голубого цвета.

Самовозгорание пирофорных отложений внутри нефтяного резервуара может привести к взрыву нефтяных паров, если их концентрация находится в диапазоне от НКПР до ВКПР.

Гетерогенное горение пирофорных отложений может происходить при более низких концентрациях кислорода в газовой среде, чем гомогенное горение. Предельное по горючести содержание кислорода для предельных углеводородов в газовоздушных смесях составляет 17-20 %. А пирофорные отложения могут гореть даже при концентрации кислорода 7 % (об.).

Твердые органические вещества, склонные к самовозгоранию можно разбить на две большие группы: химические соединения (порошкообразные красители, ионообменные смолы...) и вещества естественного и растительного происхождения. К *веществам естественного происхождения*, способным к самовозгоранию, можно отнести ископаемые бурые угли, представляющим в основном смесь высокомолекулярных полициклических углеводородов, способных окисляться кислородом воздуха при невысоких температурах (ниже 325 К). Самовозгоранию углей способствует измельченность

и наличие в них нефти и влаги. Другие ископаемые угли (антрациты) в противоположность бурым углям не склонны к самовозгоранию.

Для *веществ растительного происхождения* причиной начала самонагревания являются биологические процессы. Самовозгоранию особенно подвержены недосушенные растительные продукты, в которых продолжается жизнедеятельность растительных клеток, способствующих размножению микроорганизмов. В результате биологических процессов в растительных кормовых продуктах (сено, солома, клевер, листья, силосная масса) температура в них может повышаться примерно до 343 К, дальнейший рост температуры происходит уже в основном за счет химического взаимодействия вещества с кислородом воздуха.

Для самовозгорания твердых веществ большое значение имеет дисперсность материала. Чем выше дисперсность, т. е. чем меньше частицы вещества, тем больше площадь поверхности, на которой происходит химическая реакция окисления и тем больше скорость тепловыделения. Теплоотвод к окружающей среде (воздуху) осуществляется через поверхность, которая ограничивает скопление материала. Это может быть поверхность штабеля угля, стога сена, кучи древесных опилок. Чем больше это скопление, т. е. чем больше размеры штабеля или кучи, тем меньше удельная поверхность теплоотвода ( $\frac{S}{V}$ ) и тем хуже отводится тепло от этого скопления материала. Поэтому самовозгорание происходит при наличии больших масс твердых дисперсных материалов. Известно, что очаги самовозгорания в штабеле бурого угля образовывались на высоте 0,5-1,0 м от основания и на глубине 0,5 м от поверхности. Известны случаи самовозгорания древесных опилок в куче высотой 2,5-3,0 м, покрытой снегом.

Небольшие количества влаги ускоряют процессы окисления и самовозгорания как органических, так и неорганических твердых веществ.

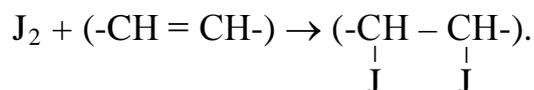
Среди жидких веществ, склонных к самовозгоранию, наиболее известны масла, жиры и олифы. Твердые жиры можно условно отнести к жидким веществам, поскольку они не диспергируются и превращаются в жидкость при температурах, не сильно отличающихся от комнатной. Так же как и для твердых веществ для самовозгорания жидкостей необходима большая площадь поверхности контакта вещества с кислородом воздуха. Большая поверхность контакта жидкости с кислородом достигается при нанесении ее на поверхность волокнистых или мелкодисперсных материалов (вата, ткань, стружки, опилки). Для самовозгорания необходимо, чтобы поверхность окисления была не только велика, но и значительно превосходила поверхность теплоотдачи. Такие условия создаются, когда промасленные материалы сложены в кучи, штабеля, пакеты, прилегают близко друг к другу.

Таким образом, при самовозгорании как твердых, так и жидких веществ имеют значение две поверхности:

- поверхность, на которой происходит гетерогенная химическая реакция ( $S_{x.p.}$ ). Эта поверхность находится внутри скопления материала и ее площадь складывается из площадей поверхности всех частичек материала;
- поверхность, через которую тепло уходит в окружающую среду ( $S_{отв.}$ ), ее площадь определяется площадью поверхности фигуры, ограничивающей скопление материала. Чем больше величина  $S_{x.p.}/S_{отв.}$ , тем лучше условия для самовозгорания. Эта величина возрастает с увеличением дисперсности материала и ростом размеров его скопления. При малых значениях величины  $S_{x.p.}/S_{отв.}$  самовозгорание не происходит. Например, самовозгорание масел на стеклянной вате возможно при величине отношения  $S_{x.p.}/S_{отв.} \geq 90$ . Для жидких веществ величина  $S_{x.p.}/S_{отв.}$  зависит еще и от количества жидкости, нанесенной на волокнистый или дисперсный материал. Если жидкости наносится слишком много, то поверхность  $S_{x.p.}$  уменьшается.

Среди масел и жиров более склонны к самовозгоранию те, в составе которых имеется большое количество непредельных углеводородов – соединений с двойными связями. Из химии известно, что непредельные углеводороды окисляются легко, реакция окисления может происходить при низкой температуре, а предельные углеводороды окисляются с трудом, только при высоких температурах. Поэтому минеральные масла (продукты нефтепереработки), содержащие в основном предельные углеводороды, не возгораются сами, а самовозгораются растительные масла и жиры, содержащие большое количество непредельных соединений. Склонны к самовозгоранию и олифы, полученные из растительных масел (натуральные олифы).

Склонность к самовозгоранию растительных масел и жиров оценивают по так называемому йодному числу. Йодное число равно количеству йода (в г), обесцвечивающегося в 100 г масла или жира. При добавлении йода к маслу или жиру происходит химическая реакция присоединения йода по двойной связи



Чем больше двойных связей в веществе, тем больше йода прореагирует и обесцветится.

Таким образом, по количеству прореагировавшего йода можно судить о количестве двойных связей в этих веществах. Чем больше у вещества йодное число, тем выше его склонность к самовозгоранию. В табл. 4.3 приведены йодные числа для некоторых масел и жиров.

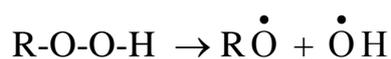
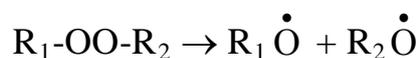
Таблица 4.3

Вещество	Йодное число
Масла:	
льняное	175-192
соевое	114-139
конопляное	145-167
подсолнечное	127-136
касторовое	82-86
Жиры:	
говяжий	32-47
бараний	31-46
свиной	46-66
тресковый	160-180
тюлений	122-162

Лабораторные испытания показали, что если йодное число меньше 50, то такое вещество не способно к самовозгоранию. Среди растительных масел наибольшей склонностью к самовозгоранию обладает льняное масло. 50 г льняного масла, нанесенного на 150 г стекловаты при температуре воздуха 368 К (95 °С), начинает самонагреваться уже через 1 час 40 минут.

Рыбьи жиры и жиры морских животных имеют высокое йодное число, но обладают незначительной способностью к самовозгоранию из-за наличия в них ингибиторов, замедляющих окисление.

При окислении растительных масел и жиров происходит химическое взаимодействие углеводородов с кислородом воздуха, в результате которого на первой стадии образуются перекиси и гидроперекиси ( $R_1-OO-R_2$ ,  $R-O-O-H$ ). По мере их накопления они начинают разлагаться с образованием свободных радикалов (активных частиц):



Появление большого количества активных частиц приводит к резкому возрастанию скорости окисления, интенсивному саморазогреву и возникновению горения.

#### 4.2.3. Экспериментальное определение условий теплового самовозгорания

При проведении экспериментальных исследований применяют воздушный термостат с рабочей камерой не менее 40 л, позволяющий поддерживать постоянную температуру от 60 до 250 °С. Образцы одного и того же материала помещают в корзиночки кубической формы, изготовленные из металлической сетки с размерами ребер 35, 50, 70, 100, 140 и 200 мм. Корзиночки с образцами подвешивают в центре термостата. При исследовании самовозгорания жидких веществ их наносят на какой-либо дисперсный или волокнистый материал и в этом виде помещают в корзиночки. Контроль за продолжительностью и ходом процессов, возникаю-

ших в исследуемых материалах при их нагревании, осуществляют при помощи термопар.

Для каждого размера образца материала определяют минимальную температуру окружающей среды, при которой наблюдается самовозгорание. Полученные значения температуры и периода индукции самовозгорания (время до момента самовозгорания) обрабатывают в виде графиков в соответствии с уравнениями

$$\lg t_c = A_p + n_p \lg \frac{S}{V}, \quad (4.11)$$

$$\lg t_c = A_b + n_b \lg \tau, \quad (4.12)$$

где  $t_c$  – температура самовозгорания;

$\tau$  – период индукции;

$\frac{S}{V}$  – удельная поверхность образца ( $S$  и  $V$  – площадь поверхности и объем корзиночки);

$A_p, A_b, n_p, n_b$  – эмпирические константы.

Определенные из графиков уравнения (4.11) и (4.12) константы  $A_p, A_b, n_p, n_b$  позволяют прогнозировать условия самовозгорания и приближенно определять безопасные размеры скопления материала при известных значениях температуры окружающей среды.

### 4.3. ВЫНУЖДЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ (ЗАЖИГАНИЕ) ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

При вынужденном воспламенении или, как чаще говорят, зажигании с помощью источника в небольшой области горючей газовой смеси создаются условия для протекания быстрой химической реакции. Пламенное горение, первоначально возникнув вблизи источника зажигания, в дальнейшем распространяется на всю горючую смесь.

В зависимости от источника зажигания механизм возникновения горения может быть различным. Наиболее часто встречаются случаи вынужденного воспламенения горючих газовых смесей под действием нагретых тел и электрических искр.

#### 4.3.1. Зажигание нагретым телом

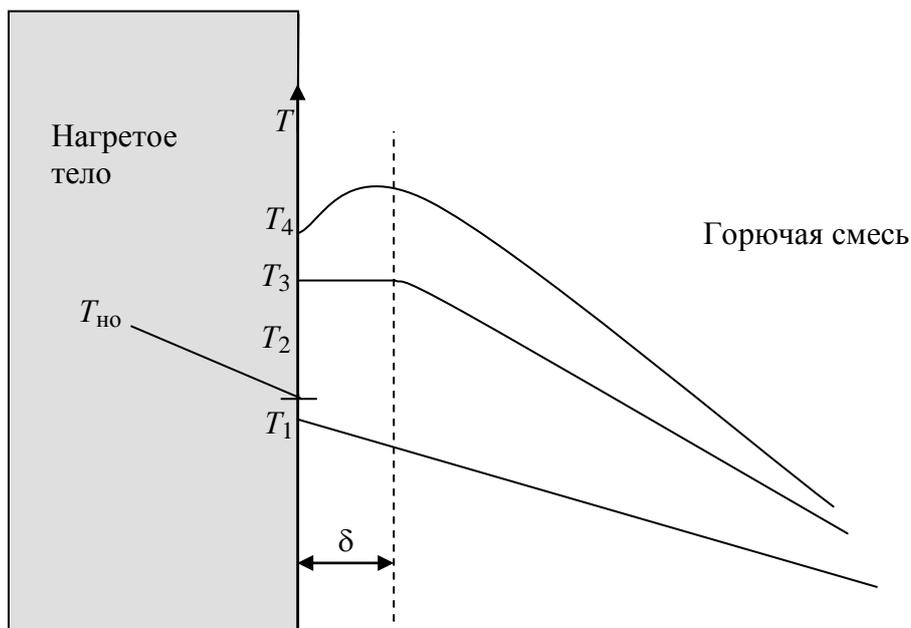
Под *нагретым телом* понимается твердое тело, нагретое до высокой температуры, это могут быть кусочки нагретого металла, раскаленная спираль, капли расплавленного металла, стекла, тлеющие угли и др.

Минимальная температура нагретого тела, при которой при контакте тела с горючей газовой средой происходит ее воспламенение, называется температурой зажигания. Обычно температура зажигания составляет 800-1200 °С. Нагретое тело не может быть сколь угодно малой величины. Для того чтобы возникло горение (сформировалось пламя), необходимо про-

греть до высокой температуры определенный объем горючей смеси. Поэтому для зажигания горючей смеси имеет значение не только температура нагретого тела, но его размер. Тела очень маленьких размеров ( $<0,1$  мм) не могут зажечь горючие смеси, даже если температура тела больше  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Физическая (тепловая) картина возникновения горения при зажигании и самовоспламенении, по сути, одинакова. С той лишь разницей, что при зажигании химические реакции и тепловыделение происходит в небольшом прогретом слое вблизи нагретой поверхности. Если скорость теплоотвода из слоя горючей смеси быстро сравнивается со скоростью тепловыделения, то наступает тепловое равновесие и горение не возникает. При более высокой температуре поверхности скорость тепловыделения в слое может быть значительно выше скорости теплоотвода, смесь будет интенсивно саморазогреваться и в ней возникнет пламенное горение.

Тепловая теория зажигания была разработана Я. Б. Зельдовичем, с помощью которой он получил аналитические выражения, связывающие температуру зажигания с размерами нагретого тела, физическими и химическими свойствами горючей среды. В своей модели Я. Б. Зельдович рассматривал теплообмен между нагретой поверхностью и слоем газовой среды, в которой происходили химические реакции. Представим, что горючая газовая смесь контактирует с нагретой поверхностью. Ось ординат, на которой будем откладывать температуру, направим вдоль этой поверхности (рис. 4.23). Справа от оси находится горючая смесь, в которой будем рассматривать изменение температуры при удалении от нагретой поверхности. Будем считать, что конвекция в горючей смеси отсутствует, а тепло от стая к слою передается только по механизму теплопроводности. Рассмотрим зависимость  $T(x)$  в тонком слое толщиной  $\delta$ , вблизи нагретой поверхности. При температуре стенки, равной  $T_1$ , если она меньше температуры начала окисления, зависимость  $T(x)$  будет представлять прямую линию. Градиент температуры при этом меньше нуля ( $\frac{dT}{dx} < 0$ ). Теперь немного повысим температуру стенки, сделаем ее чуть выше температуры начала окисления ( $T_{\text{но}}$ ). Тогда при  $T_{\text{ст}} = T_2$  в слое, контактирующем с нагретой поверхностью, будет происходить химическая реакция. Выделение тепла приведет к изменению зависимости  $T(x)$  вблизи нагретой поверхности. В слое  $\delta$  произойдет искривление зависимости  $T(x)$ , но градиент температуры по-прежнему будет отрицательным



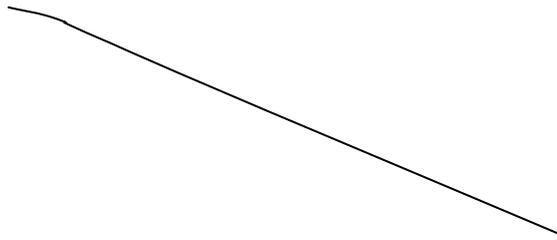


Рис. 4.23. Зависимость температуры горючей смеси от расстояния до нагретой поверхности:  
 $1 - T_{\text{ст}} = T_1$ ;  $2 - T_{\text{ст}} = T_2$ ;  $3 - T_{\text{ст}} = T_3$ ;  $4 - T_{\text{ст}} = T_4$

При температуре стенки, равной  $T_2$ , тепловыделяющим элементом является уже не только нагретая поверхность, но и слой газа, в котором происходит химическая реакция. Между нагретой стенкой и этим слоем газа устанавливается теплообмен. Правда, количество тепла, получаемое стенкой от зоны химической реакции, значительно меньше того количества тепла, которое получает зона химической реакции от стенки

$$q_{\text{ст}} > q_{\text{х.р}}$$

При более высокой температуре поверхности  $T_{\text{ст}} = T_3$  химическая реакция уже идет настолько быстро, что тепловой поток из зоны химической реакции сравнивается с тепловым потоком от нагретой поверхности ( $q_{\text{ст}} = q_{\text{х.р}}$ ). В слое толщиной  $\delta$  (рис. 4.23) наступает тепловое равновесие и  $\frac{dT}{dx}$  становится равным нулю. При  $T_{\text{ст}} = T_4$  скорость химической реакции и скорость тепловыделения еще выше. За счет интенсивного саморазогрева температура в слое газа становится выше температуры стенки, а градиент температуры вблизи стенки больше нуля ( $\frac{dT}{dx} > 0$ ). С этого момента тепловой поток от слоя газа превышает тепловой поток от нагретой поверхности  $q_{\text{х.р}} > q_{\text{ст}}$ . Стенка становится по отношению к слою газа теплоотводящим элементом. В слое, прилегающем к нагретой поверхности, возникает горение.

Таким образом, при температуре стенки  $T_{\text{ст}} > T_3$  интенсивный саморазогрев в горючей смеси приводит к возникновению горения. Температура  $T_3$  является критической разделяющей два режима химической реакции, происходящей в горючей смеси вблизи нагретой поверхности. При  $T_{\text{ст}} < T_3$  происходит медленное окисление, а при  $T_{\text{ст}} > T_3$  интенсивный разогрев и воспламенение горючей смеси.

Из этого следует, что  $T_3$  и есть температура зажигания, а критическим условием зажигания по Я. Б. Зельдовичу является равенство градиента температуры нулю вблизи нагретой поверхности. Математически это выражается следующим образом:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x \rightarrow 0} = 0. \quad (4.13)$$

Решая уравнение теплопроводности

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} + QW = 0, \quad (4.14)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,

при условии  $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x \rightarrow 0} = 0$ , можно получить выражение, связывающее температуру зажигания, размер нагретого тела, физические и химические свойства горючей среды.

Для часто встречающегося случая зажигания накаленной сферой Я. Б. Зельдовичем получено выражение

$$\frac{T_3 - T_0}{d} = \sqrt{\frac{2Q}{\lambda}} W(T_3) \frac{RT_3^2}{E}, \quad (4.15)$$

где  $T_3$  и  $T_0$  – температура зажигания и начальная температура горючей смеси;

$d$  – диаметр нагретого тела.

В представленном виде проанализировать связь между  $T_3$  и  $d$  сложно, поэтому сделаем некоторые преобразования и упрощения. Возводя обе части уравнения в квадрат, получим

$$\frac{(T_3 - T_0)^2}{d^2} = \frac{2Q}{\lambda} W(T_3) \frac{RT_3^2}{E}. \quad (4.16)$$

Подставляя в уравнение (4.16) выражение для скорости реакции и группируя постоянные части уравнения, получим следующее

$$\frac{(T_3 - T_0)^2}{T_3^2} e^{E/RT_3} = Ad^2. \quad (4.17)$$

где  $A = \frac{2QRC_r^n C_0^m}{\lambda E}$  – величина, постоянная для смеси определенного состава.

Учитывая, что  $T_3 \gg T_0$  для анализа можно принять  $T_3 - T_0 \approx T_3$ , тогда получим

$$\frac{E}{RT_3} = \ln A + 2 \ln d. \quad (4.18)$$

Отсюда следует, что температура зажигания обратно пропорциональна логарифму диаметра сферы

$$T_3 \sim \frac{1}{\ln d}. \quad (4.19)$$

Таким образом, чем меньше размер нагретого тела, тем больше температура зажигания. При малых размерах происходит резкое повышение  $T_3$ . Зависимости  $T_3$  от диаметра нагретого шарика многократно исследовались экспериментально для различных горючих газовых смесей. На рис. 4.24 показаны эти зависимости для нескольких горючих веществ при зажигании газозвушной смеси шариком из кварцевого стекла.

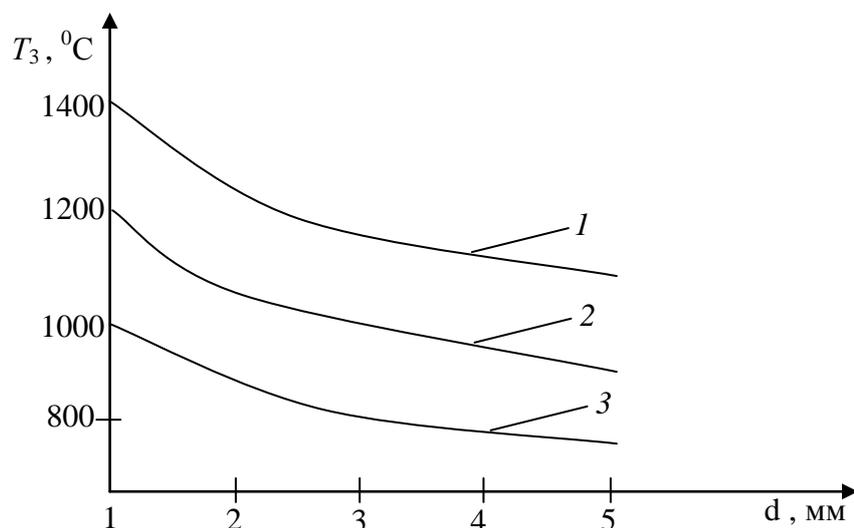


Рис. 4.24. Зависимость температуры зажигания от диаметра нагретого тела (кварц) сферической формы: 1 –  $C_5H_{12}$ , 2 –  $CH_4$ , 3 –  $H_2$

Из представленных горючих смесей легче всего зажигается водородовоздушная. При уменьшении диаметра шарика с 5 до 1 мм температура зажигания повышается примерно на  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Примерно те же значения температуры зажигания получены при использовании в качестве нагретого тела стального шарика.

На практике появление источника зажигания в виде нагретого тела может происходить при коротком замыкании электрических цепей, сварке и резке металла.

При коротком замыкании образуются капли раскаленного металла обычно диаметром до 3 мм. Несмотря на то, что температура плавления

алюминия  $658^{\circ}\text{C}$ , а меди  $1083^{\circ}\text{C}$  алюминиевые провода опаснее, чем медные. Это объясняется тем что, расплавленные капли алюминия начинают гореть в воздухе и их температура повышается до  $2000\text{--}2500^{\circ}\text{C}$ . При сварке стальных конструкций образуются капли расплавленного железа ( $T_{\text{пл}} = 1530^{\circ}\text{C}$ ) диаметром  $2,5\text{--}3,0$  мм.

Мелкими нагретыми телами являются фрикционные искры ( $d \approx 0,1\text{--}0,5$  мм). Они образуются при заточке инструмента на точильном камне. Температура фрикционных искр достаточно высокая  $\sim 1200\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ . Однако несмотря на это многие горючие смеси не способны воспламениться от фрикционных искр из-за их малого размера. От них не воспламеняются воздушные смеси предельных углеводородов (метан, этан, бензин). Но могут воспламеняться воздушные смеси наиболее горючих веществ, таких как водород, этилен, ацетилен, сероуглерод и окись углерода. Искры, полученные при ударе, опаснее, чем искры, полученные при трении.

#### 4.3.2. Зажигание электрической искрой

Наиболее частой причиной пожара является воспламенение горючей смеси искрами электрического происхождения. Природа воспламенения электрической искрой представляет собой значительно более сложное явление, чем зажигание нагретым телом.

При электрическом разряде в малом объеме выделяется большое количество энергии, горючая смесь нагревается в искровом промежутке до десятков тысяч градусов, в результате чего образуется большое количество активных частиц: атомов и радикалов – инициаторов химической реакции.

По химической модели зажигания эти активные частицы диффундируют из зоны образования в холодную смесь и инициируют реакцию горения. Эта теория удовлетворительно объясняет ряд экспериментальных фактов. Например, то, что зажигающая способность искры пропорциональна силе тока в первой степени. В рамках химической модели этот факт легко объясняется тем, что количество активных частиц, образующихся при электрическом разряде, прямо пропорционально силе тока. Согласно тепловой теории она должна возрастать пропорционально квадрату силы тока, так как количество теплоты, выделившееся при электрическом разряде, пропорционально

$$Q = I^2 R \tau \quad (4.20)$$

где  $I$  – сила тока;  $R$  – сопротивление среды;  $\tau$  – время.

Однако, несмотря на это наибольшее признание все-таки получила тепловая теория зажигания, разработанная Я. Б. Зельдовичем. Рассмотрим основные элементы этой теории.

Допустим, в некотором объеме (рис. 4.25) находится горючая газовая смесь. С помощью электрической искры, образующейся в межэлектродном пространстве газовая смесь локально может нагреваться до очень высокой температуры,  $\sim 10^5 - 10^6$  К. Казалось бы, что при такой температуре горение должно возникать обязательно. Однако из-за того, что сама электрическая искра существует очень короткое время ( $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$  с), значение имеет не её температура, а ее энергия. Чем больше энергия электрической искры, тем большая область пространства прогревается до высокой температуры. Чем дольше существует область высокотемпературного прогрева, тем более вероятно возникновение горения. При малой энергии электрической искры тепло быстро рассеивается, температура в межэлектродном пространстве быстро снижается и горение не возникает.

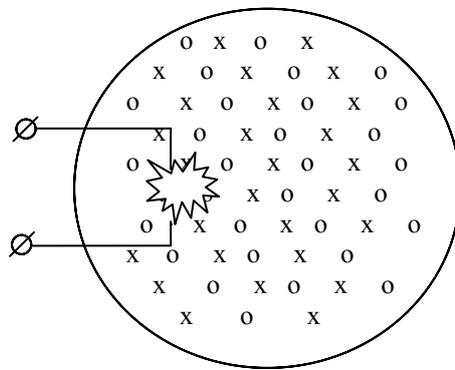


Рис. 4.25. Зажигание горючей газовой смеси электрической искрой

На рис. 4.26 показано изменение температурного поля во времени. С течением времени температурное поле размывается. Наиболее высокая температура сохраняется в центре межэлектродного пространства ( $x=0$ ), там и наиболее вероятно возникновение горения.

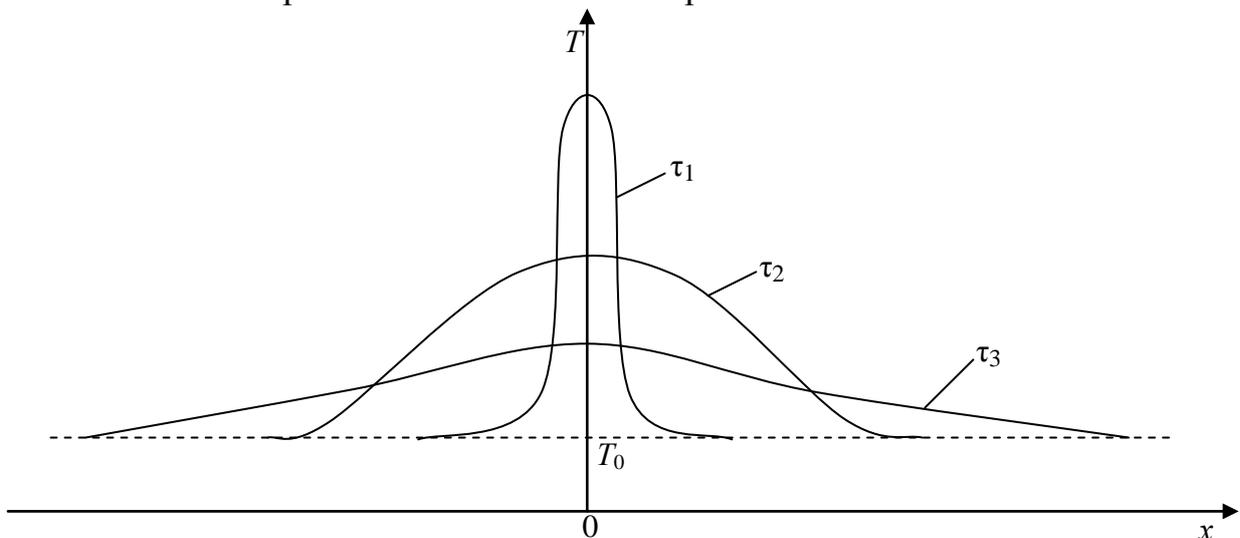


Рис. 4.26. Температурное поле в межэлектродном пространстве на различные моменты времени:  $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$

Изменение температуры во времени в центре искрового промежутка описывается уравнением

$$T_{\max}^{x=0} = T_o + \frac{Q}{C\varphi(4\pi \tau)^{3/2}}, \quad (4.21)$$

где  $Q$  – количество выделившейся теплоты (энергия электрической искры);

$a$  – коэффициент температуропроводности,  $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ .

Для возникновения химической реакции горения и выхода ее на стационарный режим необходимо определенное время, которое называется характерным временем химической реакции ( $\tau_{x.p.}$ ). Величина  $\tau_{x.p.}$  в зависимости от природы горючего вещества и начальных условий может изменяться от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  с. Для каждой горючей смеси, взятой при определенных начальных условиях, существует свое значение  $\tau_{x.p.}$ . Если за это время после образования электрической искры температура в искровом промежутке снижается до значений, при которых химическая реакция горения не происходит, то горючая смесь не воспламенится. Минимальная температура, при которой еще возможно возникновение горения согласно Я. Б. Зельдовичу

$$T_{\Gamma}^{\min} = T_{\Gamma} - \theta, \quad (4.22)$$

где:

$$\theta = \frac{RT^2}{E} \quad (4.23)$$

Величина  $\theta$  называется характеристическим температурным интервалом. При снижении температуры горения на эту величину скорость химической реакции уменьшается в  $E$  раз, т. е. в 2,7 раза. Таким образом, если за время  $\tau_{x.p.}$  температура в искровом промежутке станет меньше, чем  $T_{\Gamma}^{\min}$ , то воспламенение уже не произойдет. Проиллюстрируем это на рис. 4.27.

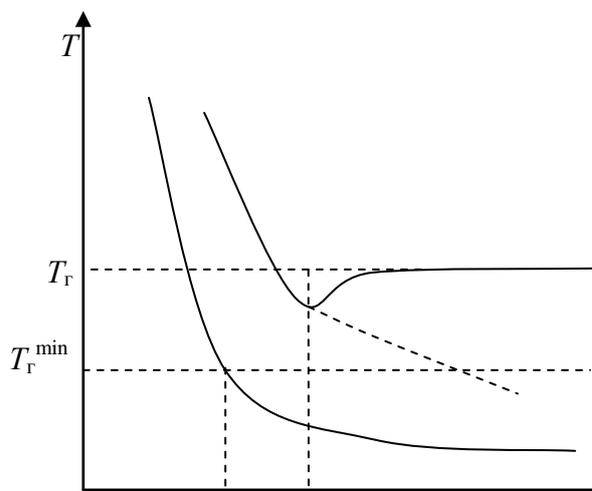


Рис. 4.27. Изменение температуры во времени в искровом пространстве

При малой энергии электрической искры температура в искровом промежутке к моменту времени  $\tau_{x.p.}$  снижается до  $T < T_{\Gamma}^{\min}$  (кривая 1), поэтому горение в горючей смеси не возникнет. При большой энергии электрической искры к моменту времени  $\tau_{x.p.}$  температура в искровом промежутке  $T > T_{\Gamma}^{\min}$  (кривая 2), в этих условиях горение возникает. Время, за которое температура в искровом промежутке уменьшается до  $T_{\Gamma}^{\min}$ , называется *временем охлаждения* ( $\tau_{охл}$ ). Нетрудно увидеть, что критическим условием зажигания является равенство:

$$\tau_{охл} = \tau_{x.p.} \quad (4.24)$$

Горючая смесь будет воспламеняться, если  $\tau_{охл} \geq \tau_{x.p.}$ . Величина  $\tau_{охл}$  определяется энергией электрической искры. Чем выше ее энергия, тем больше  $\tau_{охл}$  и выше вероятность воспламенения. Таким образом, модель зажигания, построенная Я.Б. Зельдовичем, помогает понять, почему при небольшой мощности электрической искры, несмотря на ее высокую температуру, воспламенение горючей смеси не происходит. Минимальная энергия электрической искры, при действии которой происходит воспламенение горючей смеси называется минимальной энергией зажигания ( $Q_{\min}$ ). Для большинства углеводородовоздушных смесей эта величина составляет 0,2–0,4 мДж.

### 4.3.3. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от различных факторов

#### 1. Влияние состава горючей смеси

В стехиометрических смесях горючего с окислителем скорость химической реакции и соответственно скорость тепловыделения, как правило, максимальны, поэтому такие смеси должны воспламеняться наиболее легко. При зажигании горючих нагретым телом и электрической искрой помимо химических факторов имеют значение и теплофи-

зические факторы, такие как теплоемкость и теплопроводность. Чем больше различие в теплофизических свойствах горючего и окислителя, тем дальше от стехиометрии могут быть сдвинуты минимальные значения  $T_3$  и  $Q_{\min}$ . На рис. 4.28 приведены экспериментальные зависимости  $Q_{\min}$  от концентрации горючего в газозводушных смесях метана и бутана. Для метановоздушной смеси минимальные значения  $Q_{\min}$  получены в смесях с  $\varphi_r < \varphi_{\text{стех}}$ , т. е. в бедных смесях. Для бутановоздушных наоборот – в богатых смесях.

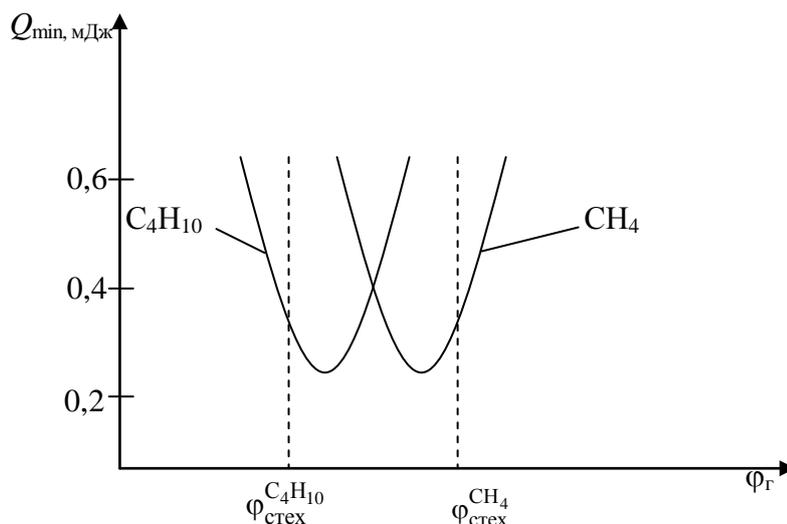


Рис. 4.28. Зависимость минимальной энергии зажигания от концентрации горючего в углеводородовоздушных смесях

Таким образом, минимум функции  $Q_{\min} = f(\varphi_r)$  для метана сдвинут от стехиометрии в область бедных смесей, а для бутана в область богатых смесей.

Для процесса зажигания имеет значение локальная аккумуляция тепла в зоне, где произошел электрический разряд. Чем больше теплоемкость и меньше теплопроводность газа, тем лучше тепло аккумулируется и вероятность зажигания горючей смеси становится выше. У бутана теплоемкость больше, а теплопроводность меньше, чем у воздуха, поэтому смеси, имеющие небольшой избыток бутана, зажигаются легче.

Аналогичные виды зависимости характерны и для температуры зажигания  $T_3 = f(\varphi_r)$ .

## 2. Влияние давления в горючей смеси

Для пропано- и метановоздушных смесей стехиометрического состава при нормальном давлении энергия вынужденного зажигания равна

0,2 мДж, при давлении 230 мм рт. ст. она возрастает до 2 мДж, а при снижении давления до 125 мм рт. ст. возрастает до 6 мДж.

Таким образом, уменьшение давления в горючей газовой смеси приводит к увеличению минимальной энергии зажигания. Это вполне логично, если учесть, что при уменьшении давления уменьшается концентрация молекул в единице объема, а снижение концентрации горючего и окислителя приводит к уменьшению как скорости химической реакции, так и скорости тепловыделения. Общий вид зависимости  $T_3 = f(P)$  и  $Q_{\min} = f(P)$  изображены на рис. 4.29.

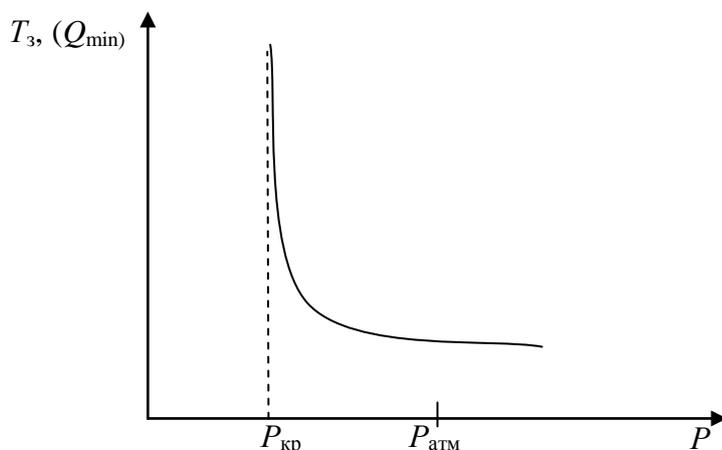


Рис. 4.29. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от начального давления в горючей газовой смеси

Для каждой горючей смеси существует свое критическое значение давления, ниже которого такая смесь не способна воспламениться и распространять пламя.

### 3. Влияние скорости движения

На практике часто встречаются случаи, когда источник зажигания или горючая газовая смесь движутся относительно друг друга. Примерами этого могут быть летящие искры, падающие капли раскаленного металла, движущиеся относительно неподвижной горючей смеси. Или движущаяся горючая газовая смесь в сопле реактивного двигателя, которая зажигается неподвижным источником. При относительном движении источника зажигания и горючей газовой смеси имеет значение время контакта элементов горючей смеси с высокотемпературным источником. Если принять размеры высокотемпературного источника равными  $d = 1-3$  мм, то, задавшись временем химической реакции  $\tau_{\text{х.р.}} = 10^{-4}-10^{-3}$  с, можно определить, какой должна быть скорость движения источника зажигания, чтобы за время  $\tau_{\text{х.р.}}$

он сместился на расстояние, равное его размеру. Нетрудно Из этого следует, что

$$v = \frac{d}{\tau_{x.p.}} = (1 - 30) \text{ м/с.}$$

Можно предположить, что если  $v < 1$  м/с, влияние движения будет незаметным, а при  $v > 30$  м/с может быть сильным. Общий вид зависимости  $Q_{\min} = f(v)$  показан на рис. 4.30.

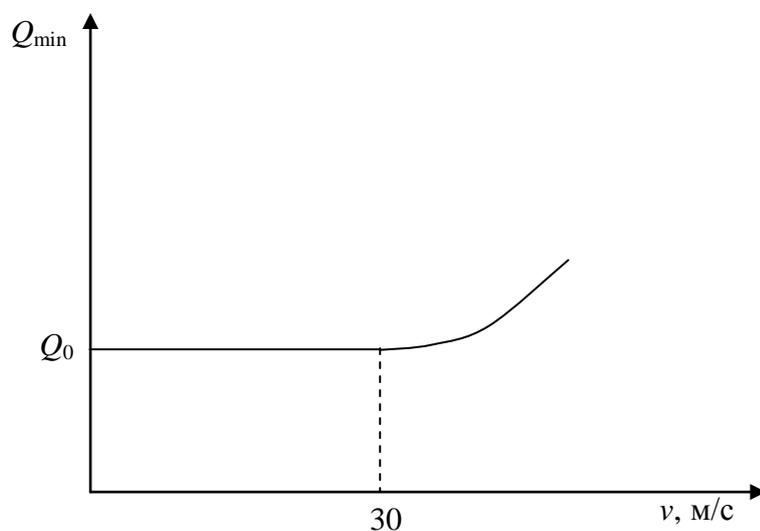


Рис. 4.30. Зависимость минимальной энергии и температуры зажигания горючей газовой смеси от скорости относительно движения

Действительно при скорости менее 30 м/с для большинства углеводородовоздушных смесей влияние движения на величину  $Q_{\min}$  слабое. Для более горючих газов, таких как  $H_2$  и  $C_2H_2$  влияние движения становится заметным при более высоких скоростях ( $\sim 100$  м/с).

Зависимость минимальной энергии зажигания движущейся горючей смеси от ее скорости может быть выражено уравнением

$$Q = Q_0 + Av_v^{3/2} \quad (4.24)$$

где  $Q_0$  – минимальная энергия зажигания неподвижной горючей смеси;  
 $A$  – эмпирическая константа, зависящая от вида горючего.

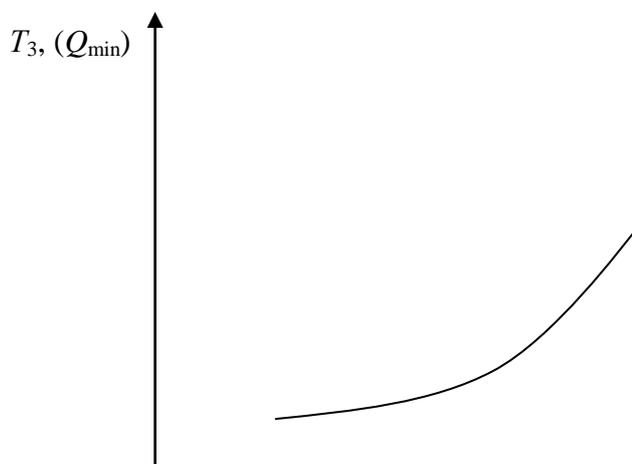
#### 4.3.4. Особенности зажигания аэродисперсных горючих систем

К аэродисперсным системам относят аэрозоли и аэрогели. Аэрозоли в качестве дисперсной фазы содержат очень мелкие капельки жидкости, которая имеет высокую температуру кипения и поэтому плохо испаряется при температуре окружающей среды. Примерами горючего аэрозоля может быть масляный туман. Аэрогели в качестве дисперсной фазы содержат мелкие твердые частицы, которые находятся в воздухе во взвешенном состоянии. Примерами горючих аэрогелей являются пыли: древесная, мучная, каменноугольная и др.

При воздействии высокотемпературного источника зажигания (нагретого тела, электрической искры) на аэродисперсную горючую систему происходит прогрев частиц дисперсной фазы (капелек жидкости или кусочков твердого вещества). Их испарение и термическое разложение с образованием горючих газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и др.), которые образуют с воздухом гомогенную горючую систему. И уже эта газовая горючая смесь воспламеняется от источника зажигания. Температура и минимальная энергия зажигания для аэродисперсных систем значительно выше, чем для газовых горючих систем, так как большая часть энергии источника зажигания в этом случае затрачивается на процессы испарения и термического разложения.

Для аэродисперсных систем  $Q_{\min} \approx 5-20$  мДж. Для таких горючих систем важное значение имеет размер частиц. Чем выше дисперсность аэрозоля или аэрогеля, т. е. чем меньше диаметр частиц, тем легче воспламеняется эта горючая система. Характер такой зависимости изображен на рис. 4.31.

Для аэрогелей помимо дисперсности важное значение имеет количество летучих горючих продуктов, образующихся при термическом разложении твердой фазы. Например, содержание летучих горючих продуктов в каменном угле составляет около 20 %, а в пшеничной муке и древесной пыли около 80 %.



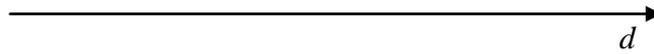


Рис. 4.31. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от диаметра частиц дисперсной фазы.

Характер зависимости  $T_3$  и  $Q_{\min}$  от содержания летучих горючих продуктов термического разложения показан на рис. 4.32.

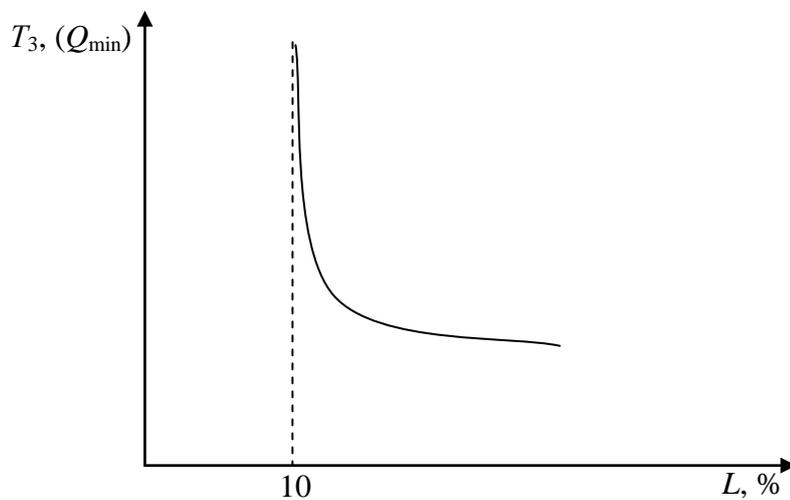


Рис. 4.32. Зависимость температуры и минимальной энергии зажигания от содержания летучих горючих продуктов

Если содержание летучих горючих продуктов, образующихся при термическом разложении твердого вещества менее 10 %, то воспламенить его в аэродисперсном состоянии не удастся.

## Глава 5

# ГОРЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### 5.1. ВИДЫ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

При изучении горения газов или паров жидкостей рассматривают два предельных случая.

*Первый:* горение газа (пара) предварительно перемешанного с окислительной средой до однородной смеси.

*Второй:* горение, когда горючее предварительно не смешано с окислительной средой. (Данный случай горения будет изучаться в объеме другой темы).

Изучение закономерностей горения целесообразно начать с изучения предварительно перемешанных парогазовых смесей. Это обусловлено тем, что основные закономерности горения парогазовых смесей имеют место при горении жидкостей, твердых веществ.

При горении предварительно перемешанных смесей скорость сгорания определяется в основном кинетикой (скоростью) химической реакции. Поэтому этот вид горения называют кинетическим горением.

Поскольку при горении парогазовых смесей горючее и окислительная среда находятся в одном агрегатном состоянии, данное горение называют гомогенным.

В дальнейшем предварительно перемешанную смесь газа или пара с окислителем будем называть просто смесь.

Исследованиями по горению смесей было установлено, что они могут гореть в трех режимах. Режимы горения отличаются друг от друга механизмом переноса тепла из зоны химической реакции в холодную зону (зону исходной горючей смеси) и, как следствие, скоростью перемещения зоны химической реакции (пламени) по исходной горючей смеси. *Пламя* – это зона, где протекает быстрая химическая реакция.

В табл. 5.1. обобщены режимы горения смесей, механизм переноса тепла, скорости распространения пламени.

Таблица 5.1

Режим горения	Механизм переноса тепла (энергии) при горении	Скорость распространения пламени, $U$ , м/с	
Стационарное горение с нормальной скоростью	Теплопроводностью и диффузией	$0,04 < U < 2,5$	} Дефлаграционное горение
Турбулентное горение	Турбулентным массотеплопереносом	$2,5 < U < U^*$	
Детонация	Ударной волной	$U^* < U < 2000$	

$U^*$  – скорость звука в исходной горючей смеси.

Нормальное горение и турбулентное горение объединяют общим названием – дефлаграция (deflagrate), что в переводе с английского означает «горение» и имеется в виду, что перенос тепла из зоны пламени в холодную зону осуществляется теплопроводностью или турбулентным теплопереносом.

Турбулентное дефлаграционное горение и детонация сопровождаются взрывным эффектом. Поэтому турбулентное дефлаграционное горение и детонацию относят к взрывному горению.

В объеме данной главы рассмотрим основные закономерности горения смесей в режиме дефлаграции. Горение, протекающее в режиме детонации, будет рассмотрено в следующей главе.

## **5.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ**

### **5.2.1. Видимая и нормальная скорости горения**

При исследовании горения различают видимую и нормальную скорости горения – скорость перемещения фронта пламени по исходной смеси. Чтобы понять физический смысл различия между видимой и нормальной скоростями горения рассмотрим процесс движения пламени по горючей смеси на следующем примере.

Возьмем стеклянную трубку Коварда-Джонса, названную по имени ученых, первыми применивших ее для исследований (рис. 5.1, *а*).

Заполним ее горючей смесью и воспламеним одновременно по всей торцевой поверхности плоским источником зажигания. По горючей смеси какой-то короткий промежуток времени будет распространяться плоский фронт пламени. Но достаточно быстро фронт пламени примет искривленную форму, как показано на рис. 5.1, *а*. Искривление фронта пламени обусловлено тем, что на периферии скорость пламени несколько меньше, чем по центру, так как на периферии имеет место теплоотдача от пламени холодным стенкам и трение между газом и стенкой. Искривление фронта пламени будем наблюдать и при сжигании горючей смеси в горелке Бунзена (автор разработки горелки и способа определения скорости горения), (рис. 5.1, *б*).

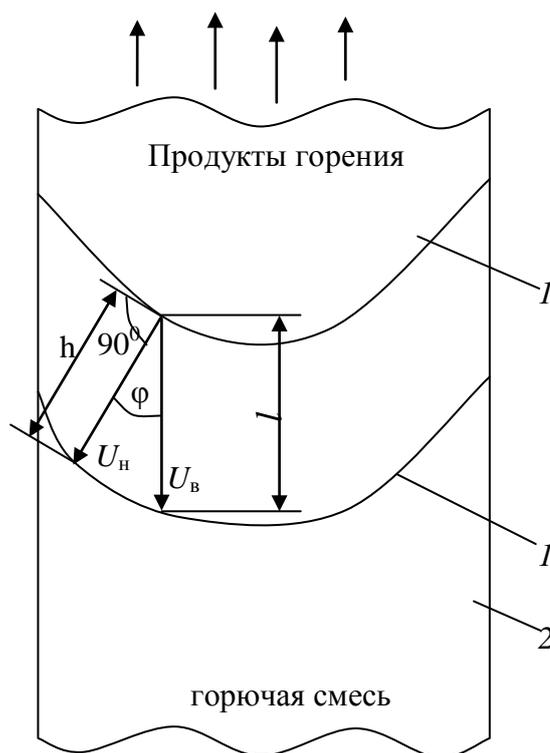


Рис. 5.1, а. Горение гомогенной смеси в трубе Коварда-Джонса:

1 – фронт пламени в момент времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ;

2 – труба Коварда-Джонса;

$U_B$  – видимая скорость распространения фронта пламени;

$U_H$  – нормальная скорость горения;

$\varphi$  – угол между векторами нормальной и видимой скоростями;

$90^\circ$  – угол между вектором нормальной скорости и касательной к фронту пламени

$h$  – расстояние, пройденное фронтом пламени за время  $\Delta \tau$  по нормам к фронту;

$l$  – базовое расстояние, пройденное фронтом пламени за время  $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$

Видимой или наблюдаемой скоростью  $U_e$  называют скорость перемещения фронта пламени по отношению к фиксированной системе отсчета. Если ориентироваться на рис. 5.1, а, то фиксированная система отсчета будет параллельна стенкам трубки, а базой для отсчета – расстояние « $l$ », пройденное фронтом пламени за время  $\Delta \tau$ . Тогда видимая скорость будет равна:

$$U_B = \frac{l}{\Delta \tau}, \quad (5.1)$$

где  $l$  – базовое расстояние.

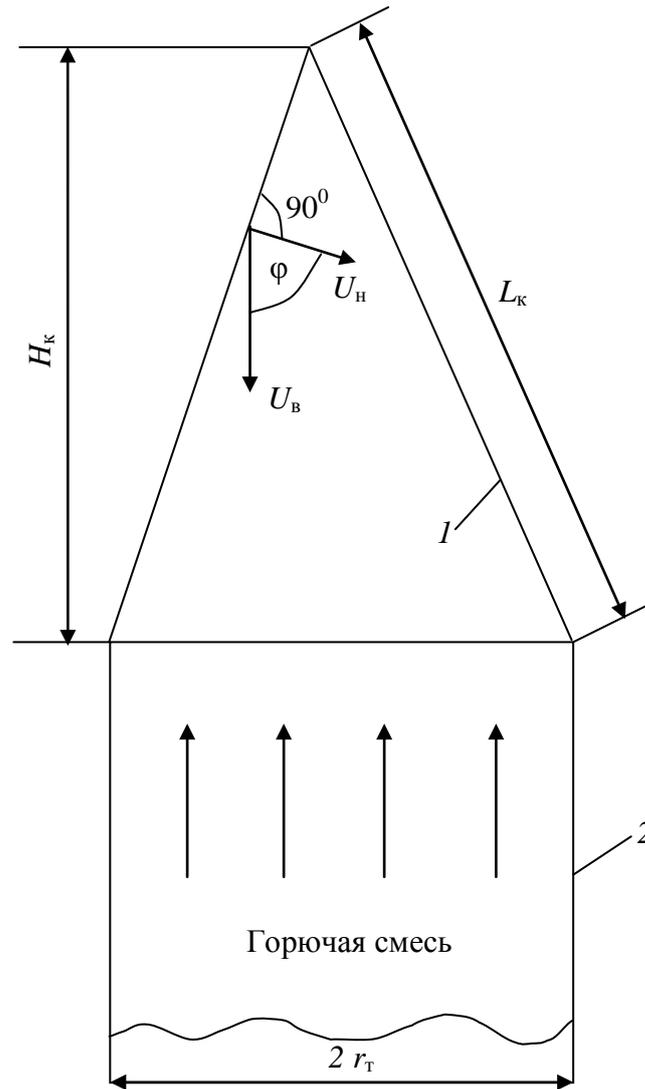


Рис. 5.1, б. Горелка Бунзена. Горение гомогенной смеси:  
 1 – фронт пламени; 2 – корпус горелки;  
 $U_B$  – видимая скорость распространения фронта пламени;  
 $U_H$  – нормальная скорость горения;  
 $\varphi$  – угол между векторами нормальной и видимой скоростями;  
 $90^\circ$  – угол между вектором нормальной скорости и касательной к фронту пламени;  
 $H_K$  – высота конуса пламени;  $L_K$  – длина образующей конуса;  
 $r_T$  – радиус трубы горелки

Величина видимой скорости перемещения фронта пламени зависит не только от физико-химических свойств исходной горючей смеси, но и от условий, в которых протекает процесс сгорания (например: от диаметра и материала трубы, скорости перемещения свежей горючей среды и т. п.).

Нормальной или фундаментальной скоростью горения  $U_H$  называют скорость движения пламени относительно горючей газовой смеси в направлении по нормали к фронту пламени. В данном случае – это вектор

скорости  $U_n$ , составляющей угол  $90^\circ$  с касательной, проведенной к поверхности фронта пламени. Если фронт пламени по нормали сместился на расстояние « $h$ » за время  $\Delta\tau$ , то нормальная скорость горения будет равна:

$$U_n = \frac{h}{\Delta\tau}. \quad (5.2)$$

Значение нормальной скорости движения пламени фундаментально в том смысле, что нормальная скорость не зависит от условий, в которых протекает процесс сгорания. Она определяется только физико-химическими свойствами горючей смеси, т. е. для конкретной смеси она является *const.*

Соотношение между нормальной и видимой скоростями горения можно вывести из уравнения неразрывности течения смеси при горении. Условие неразрывности течения смеси при горении запишется:

$$V_n = V_{ст}, \quad (5.3)$$

где  $V_n$  – количество смеси, поступающей в зону горения;

$V_{ст}$  – количество смеси, сгорающей во фронте пламени.

Объем смеси, поступающей в зону горения в единицу времени равен:

$$V_n = S_c U_b, \quad (5.4)$$

где  $S_c$  – площадь поверхности, с которой смесь поступает в зону горения. В нашем случае – площадь поперечного сечения трубы;

$U_b$  – видимая скорость горения.

Объем смеси, сгорающей в единицу времени во фронте пламени равен:

$$V_{ст} = F_n U_n, \quad (5.5)$$

где  $F_n$  – площадь поверхности фронта пламени;

$U_n$  – нормальная скорость горения.

Принимая во внимание соотношения (5.4) и (5.5), запишем:

$$S_c U_b = F_n U_n. \quad (5.6)$$

Из соотношения (5.6) видно, что различие в скоростях связано с тем, что при распространении пламени горючая смесь захватывается фронтом пламени с поверхности площадью, равной поперечному сечению трубы, а сгорает тоже количество смеси на площади, равной искривленной поверхности.

Из соотношения (5.6) следует:

$$U_n = U_b \frac{S_c}{F_n}. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) указывает, что нормальная скорость во столько раз меньше видимой, во сколько поверхность фронта пламени больше площади поперечного сечения трубы.

Видимая и нормальная скорости совпадают по величине и направлению при плоском фронте, когда  $S_c = F_n$ .

### 5.2.2. Удельная массовая скорость горения

Различают также удельную массовую скорость сгорания – это количество вещества, сгорающего в единицу времени с единицы поверхности горения. Размерность удельной массовой скорости сгорания –  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Взаимосвязь между удельной массовой и нормальной скоростями горения устанавливается соотношением:

$$U_m = U_n \rho_0, \quad (5.8)$$

где  $U_m$  – удельная массовая скорость горения,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;

$U_n$  – нормальная скорость горения,  $\text{м}/\text{с}$ ;

$\rho_0$  – плотность исходной горючей смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Нормальная и массовая скорости горения имеют вполне определенные значения для каждой горючей смеси. Данные скорости зависят лишь от начального состояния: температуры, давления смеси.

Значение нормальной и массовой скоростей горения используют для оценки пожароопасности веществ.

### 5.2.3. Экспериментальные методы определения нормальной скорости горения

Для изучения горения был разработан целый ряд экспериментальных методов, которые позволяют исследовать различные параметры горения: скорость горения, температуру, структуру пламени, кинетику процесса и т. д.

Учитывая, что исследование скорости горения представляет наибольший интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения, мы в объеме данной темы остановимся на изучении методов, позволяющих исследовать скорость горения.

В настоящее время нашли достаточно широкое применение несколько экспериментальных методов исследования нормальной скорости горения: метод цилиндрической трубы (труба Коварда-Джонса), метод горелки (горелка Бунзена), метод плоского пламени, метод мыльного пузыря, метод сосуда постоянного объема.

Более подробно ознакомимся с тремя первыми из перечисленных методов. Данные методы наиболее интересны по исполнению и возможности реализации различных условий эксперимента. Данные методы позволяют исследовать скорость горения от количественного состава горючей смеси (концентрации), компонентов входящих в состав смеси, температуры, давления.

#### *Метод цилиндрической трубы (труба Коварда-Джонса)*

Сущность метода заключается в том, что стеклянную трубку диаметром более 5 см (труба Коварда-Джонса) располагают вертикально и заполняют исследуемой горючей смесью (рис. 5.1, а). Поджигание смеси производится

электрической искрой сверху у открытого конца трубы. С помощью электросекундомера или ионизационных датчиков фиксируется время прохождения пламенем базового расстояния, что позволяет определить видимую скорость.

Одновременно производят моментальные фотографии фронта пламени, по которым затем рассчитывают площадь его поверхности. Зная диаметр трубы, видимую скорость перемещения пламени и площадь пламени рассчитывают нормальную скорость горения по формуле (5.7):

$$U_{\text{н}} = U_{\text{в}} \frac{S_{\text{с}}}{F_{\text{п}}}$$

Этот метод дает лучшие результаты по изучению нормальной скорости распространения пламени для быстро горящих смесей.

#### *Метод горелки (горелка Бунзена)*

Экспериментальное определение нормальной скорости распространения пламени по методу горелки (рис. 5.1, б) основано на установлении в ходе проведения эксперимента динамического равновесия между количествами сгорающей и поступающей смеси.

Динамическое равновесие наступает при выполнении условия:

$$U_{\text{в}} = U_{\text{с}} \quad (5.9)$$

где  $U_{\text{в}}$  – видимая скорость горения смеси;

$$U_{\text{с}} = \frac{V_{\text{п}}}{S_{\text{с}}} \text{ – скорость движения горючей смеси;}$$

$V_{\text{п}}$  – количество горючей смеси, поступающей в зону горения в единицу времени;

$S$  – площадь поверхности, с которой смесь поступает в зону горения.

Динамическое равновесие обеспечивает неподвижный фронт пламени. Поверхность пламени может быть представлена боковой поверхностью конуса (рис. 5.1, б). Для расчета нормальной скорости горения используется соотношение (5.7):

$$U_{\text{н}} = U_{\text{в}} \frac{S_{\text{с}}}{F_{\text{п}}},$$

где  $F_{\text{п}} = \pi rL$ , а  $S_{\text{с}} = \pi r^2$ .

Приняв во внимание, что  $L \approx \sqrt{H_{\text{к}}^2 + r_{\text{т}}^2}$ , соотношение для расчета нормальной скорости горения с учетом (5.9) запишется:

$$U_{\text{н}} = U_{\text{с}} \frac{r}{\sqrt{H_{\text{к}}^2 + r_{\text{т}}^2}}, \quad (5.10)$$

где  $U_{\text{с}}$  – скорость движения горючей смеси (видимая скорость распространения пламени), м/с;

$r_T$  – радиус трубы горелки, м;  
 $H$  – высота конуса пламени, м;  
 $L$  – длина образующей конуса, м.

Скорость движения горючей смеси определяют из соотношения:

$$U_c = \frac{V_{\text{п}}}{\pi r^2}, \quad (5.11)$$

где  $V_{\text{п}}$  – количество горючей смеси, поступающей в зону горения (объемный расход горючей смеси), м<sup>3</sup>/с, задается экспериментом из условия, что нижняя граница зоны пламени будет у поверхности трубы.

#### Метод плоского пламени

Определение нормальной скорости горения газовых смесей методом плоского пламени было предложено Паулингом и Эджертоном. Принцип устройства установки показан на рис. 5.1, в.

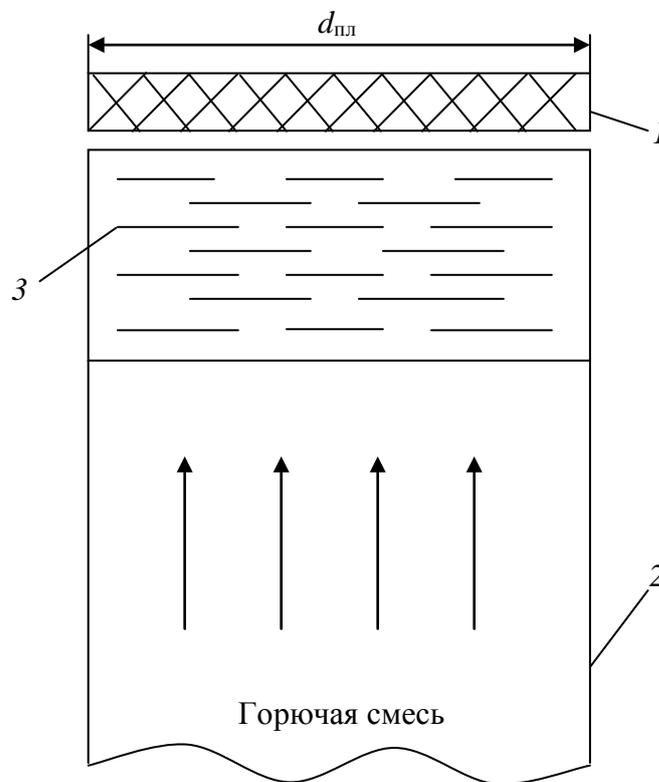


Рис. 5.1, в. Схема горелки плоского пламени: 1 – плоское пламя; 2 – корпус горелки; 3 – пористый слой;  $d_{\text{пл}}$  – диаметр пламени

Подбирая скорость потока смеси, при которой пламя становится плоским, измеряют его диаметр,  $d_{\text{пл}}$ . Зная расход газовой смеси и площадь пламени, определяют нормальную скорость:

$$U_{\text{н}} = \frac{4V_{\text{п}}}{\pi d_{\text{пл}}^2}, \quad (5.12)$$

где  $V_{\text{п}}$  – объемный расход горючей смеси,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$d_{\text{пл}}$  – диаметр пламени, м.

По данному методу можно определять скорость распространения пламени, если она не превышает  $0,15 \text{ м/с}$ .

### **5.3. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ**

#### **5.3.1. Общие сведения**

Условия, при которых возможно самопроизвольное распространение горения, были впервые сформулированы в теории, разработанной русским физиком В. А. Михельсоном, с учетом гипотез, высказанных французскими учеными Малляр о ми Ле-Шателье. Впоследствии, в 1938 г., на базе теории В. А. Михельсона советскими физиками-теоретиками Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким была разработана тепловая теория стационарного горения газов.

Тепловая теория горения рассматривает механизм самопроизвольного стационарного распространения горения и устанавливает взаимосвязь между нормальной скоростью горения и такими параметрами, как температура горения, скорость химической реакции, скорость теплообмена между продуктами реакции и исходной горючей смесью. Тепловая теория горения была разработана применительно к горению газов. Она наиболее объективно описывает процессы, происходящие при горении, и нашла наибольшее распространение. Впоследствии принципы, заложенные в тепловой теории горения газов, были успешно использованы в тепловой теории горения конденсированных веществ.

#### **5.3.2. Механизм возникновения и распространения стационарного горения**

В предыдущей теме рассматривалось условие самовоспламенения горючей смеси. Это условие записывается:

$$q_+ > q_-,$$

где  $q_+$  – тепло, выделяющееся в результате химической реакции в единицу времени;

$q_-$  – тепло, отводящееся в окружающую среду в единицу времени.

Из условия  $q_+ > q_-$  видно, самовоспламенение произойдет, если теплосприход от химической реакции будет больше, чем потери тепла в окружающую среду. Количество выделяющегося тепла зависит от скорости химической реакции:

$$q_+ = QK_0 C_r C_o e^{-E/RT}.$$

В свою очередь скорость химической реакции зависит от температуры смеси. Это значит, что условие  $q_+ > q_-$  может быть выполнено только при определенной температуре – температуре самовоспламенения,  $T_c$ .

Рассмотрим теперь случай, когда нагревается не вся горючая смесь, а лишь некоторый поверхностный ее слой.

Допустим для простоты, что горючая смесь находится в объеме, который имеет форму цилиндра (рис. 5.2). Пусть на одну из торцевых поверхностей цилиндра поступает тепло от внешнего источника. Это приведет вначале к нагреву ограниченного по толщине слоя горючей смеси, примыкающей непосредственно к торцу. В этом слое в результате повышения температуры начнется экзотермическая реакция. С другой стороны, от этого его слоя будет отводиться тепло вглубь исходной горючей смеси – соседнему «холодному» слою. Очевидно, что в данном случае есть некоторая критическая температура – температура воспламенения, при которой теплоприход от экзотермической реакции будет больше теплоотвода, т. е. будет выполняться условие  $q_+ > q_-$ .

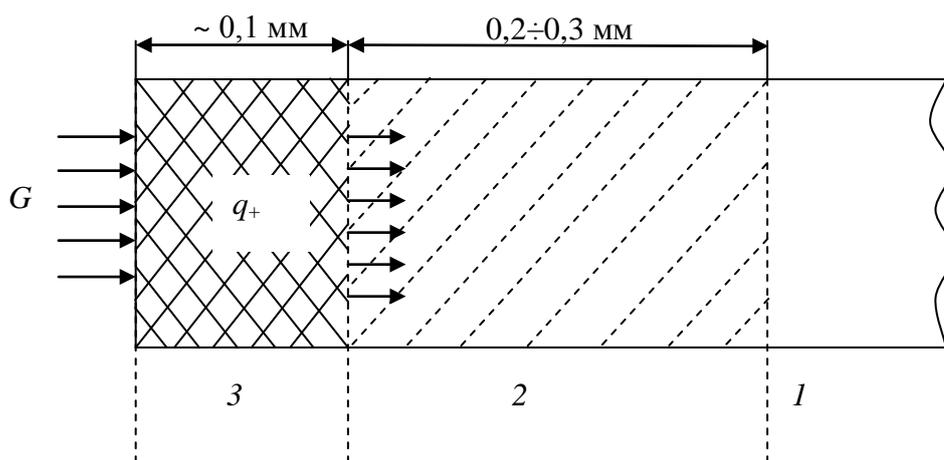


Рис. 5.2. Схема механизма образования тепловой волны горения:

1 – холодная зона (исходная горючая смесь); 2 – зона физического прогрева;

3 – зона воспламенения;  $G$  – тепло от внешнего источника зажигания;

$q_+$  – тепло, выделившееся в результате химической реакции в зоне воспламенения;

→ направление теплопередачи и распространения горения

Тепло, выделившееся в результате быстрой химической реакции, разогреет следующий слой горючей смеси до критической температуры, и в нем тоже произойдет воспламенение. Теперь, даже если убрать первоначальный источник тепла, воспламенение будет происходить в одном слое за другим – это собственно и есть механизм распространения горения по горючей смеси. Здесь надо отметить, что в связи с плохой теплопроводностью газов ши-

рина слоя прогрева находится в пределах 0,2-0,3 мм, а ширина слоя, в котором происходит воспламенение (зона пламени), – в пределах 0,1 мм.

Из рассмотренного материала следует, что при горении по исходной горючей смеси перемещается тепловая волна. Особенностью тепловой волны горения является то, что она вызывает экзотермическую химическую реакцию и в то же время сама подпитывается энергией, выделившейся в результате экзотермической реакции.

Такой характер теплового процесса при горении делает сам процесс горения самопроизвольно распространяющимся. Возникнув в результате воздействия источника зажигания, процесс горения в дальнейшем распространяется самостоятельно с некоторой скоростью.

Зону, где происходит быстрая химическая реакция, называют фронтом пламени. Фронт пламени представляет яркую зону свечения, которую можно наблюдать визуально. Толщина свечения соответствует ширине зоны, где протекает быстрая химическая реакция. Во фронте пламени температура скачкообразно возрастает от температуры воспламенения до максимальной температуры горения.

### **5.3.3. Тепловой баланс тепловой волны горения**

Разрабатывая тепловую теорию стационарного горения, Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий высказали гипотезу, согласно которой изменение температуры и концентрации горючего в тепловой волне подобны. К такому заключению они пришли, принимая во внимание, что чем выше температура, тем больше скорость химической реакции, а значит и быстрее происходит убыль горючего. Изменение температуры и концентрации горючего представлено на рис. 5.3. Для удобства анализа процессов, протекающих при горении, рассматриваются четыре характерные зоны (рис. 5.3).

*Холодная зона* или зона исходной горючей смеси. В «холодной» зоне взаимодействие между горючим и окислителем отсутствует, в связи с их малой активностью при температуре, которая значительно ниже температуры самовоспламенения. Скорость химической реакции практически равна нулю. Концентрацию исходных компонентов горючей смеси можно считать не меняющейся.

*Зона физического прогрева.* В зоне физического прогрева разогрев исходных компонентов смеси происходит за счет поступления тепла теплопроводностью из зоны химической реакции и частично за счет диффузии продуктов горения. На начальном этапе прогрева скорость химической реакции невелика, так как еще недостаточно высока температура. Концентрация реагентов несколько понижается, но главным образом вследствие разбавления ее продуктами реакции, поступающими из зоны, где протекает

химическая реакция. Скорость реакции начинает резко возрастать лишь при достижении в данной зоне температуры, близкой к температуре самовоспламенения.

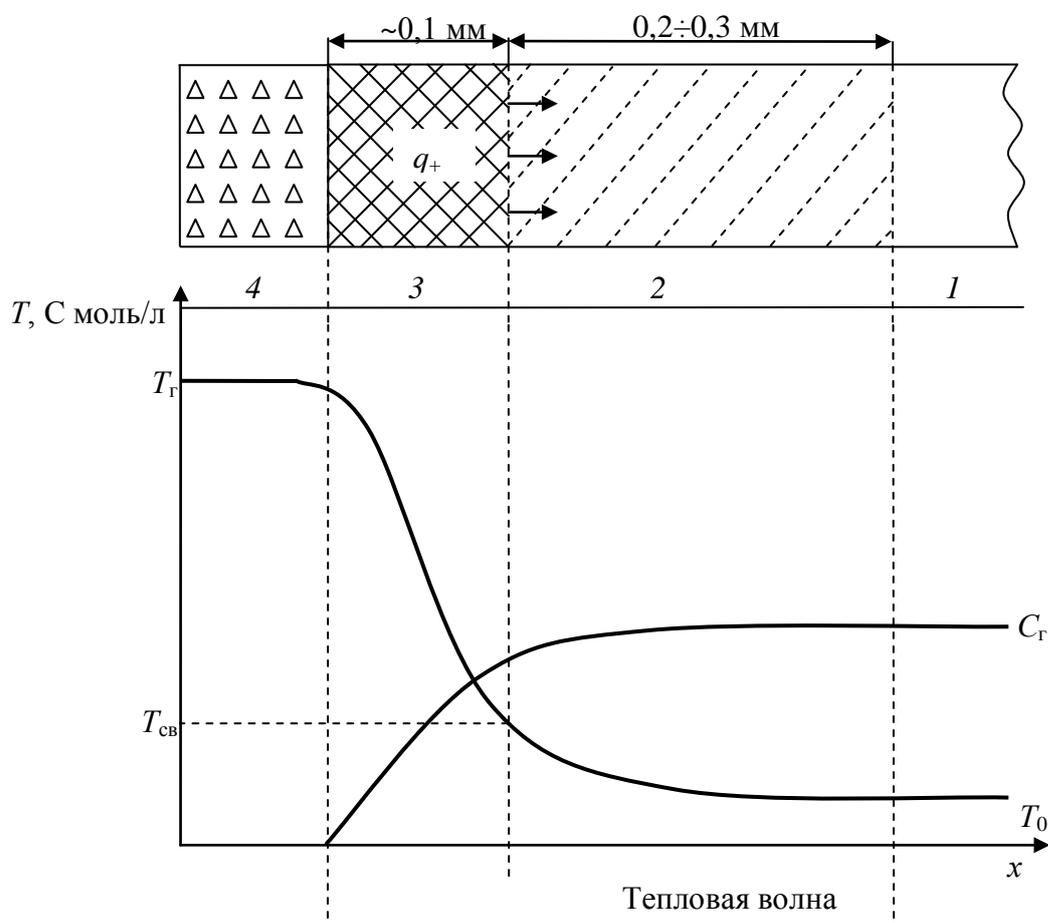


Рис. 5.3. Изменение температуры и концентрации в тепловой волне горения:  
 1 – холодная зона (исходная горючая смесь); 2 – зона физического прогрева;  
 3 – зона химической реакции (воспламенения); 4 – зона продуктов сгорания;  
 $T_0$  – температура исходной смеси;  $T_c$  – температура самовоспламенения;  
 $T_g$  – температура горения;  $C_g$  – концентрация горючего в исходной смеси;  
 → направление теплопередачи и распространения горения

*Зона химической реакции.* В этой зоне в виде теплоты сгорания выделяется практически вся потенциальная (химическая) энергия горючего. Температура меняется от  $T_c$  до  $T_g$ . При быстром разогреве химическая реакция не успевает в заметной мере пройти при критической температуре. В главной своей части реакция протекает достаточно быстро при достижении в зоне температуры, близкой к температуре горения. Концентрация исходных компонентов резко снижается, а температура достигает максимального значения  $T_g$ . В данной зоне в основном начинаются и завершаются химические реакции взаимодействия горючего и окислителя.

*Зона продуктов сгорания.* В зоне продуктов сгорания химическая реакция отсутствует, так как концентрация исходных продуктов практически равна нулю. В результате теплообмена, температура продуктов сгорания несколько ниже температуры горения.

Передача тепла из зоны химической реакции в зону физического прогрева может идти за счет теплопроводности и за счет диффузии разогретых продуктов горения. Авторы теории, анализируя тепловой баланс в тепловой волне, посчитали целесообразным заменить теплопроводность и диффузионный теплоперенос одним процессом, а именно теплопроводностью.

Данное решение они обосновали тем, что физические свойства участников реакции и продуктов горения близки между собой, в том числе коэффициенты теплопроводности и диффузии.

Тогда для вывода уравнения нормальной скорости горения достаточно решить уравнение теплового баланса для тепловой волны вида:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} - c_p \rho_0 U \frac{dT}{dx} + W Q = 0, \quad (5.13)$$

где  $\lambda$ ,  $\rho_0$ ,  $C_p$  – соответственно теплопроводность, плотность исходной горючей смеси, теплоемкость при  $P = const$ ;

$U_n$  – нормальная скорость распространения пламени;

$Q_n$  – низшая теплота сгорания, отвечающая изобарическому процессу;

$W$  – скорость химической реакции.

Первый член уравнения (5.13) характеризует тепловой поток из зоны реакции в зону прогрева вследствие молекулярной теплопроводности; второй – расход тепла на нагрев смеси в зоне прогрева; третий – тепло, выделившееся в результате химической реакции.

#### 5.3.4. Уравнение, определяющее скорость стационарного горения

Учитывая характер изменения температуры горения и концентрации в зонах тепловой волны, граничные условия распространения тепловой волны горения запишутся:  $T = T_0$ ,  $C_T = C$  при  $x = \infty$  (со стороны исходной смеси),  $T = T_T$ ,  $C_T = 0$  при  $x = 0$  (со стороны продуктов горения).

Решая уравнение теплового баланса (5.13) относительно нормальной скорости горения, авторы воспользовались дискретным методом.

Так как в зоне физического подогрева реакция не идет, то третий член уравнения (5.13) равен нулю и уравнение (5.13) примет вид:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} - c_p \rho_0 U \frac{dT}{dx} = 0. \quad (5.14, a)$$

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

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_п = \frac{c_p \rho_0 U}{\lambda} (T^1 - T_o). \quad (5.14, б)$$

Для зоны химической реакции можно пренебречь вторым слагаемым в уравнении (5.13), так как  $\frac{dT}{dx} = 0$ , и резко возрастает  $\frac{d^2 T}{dx^2}$ . С учетом данного замечания для зоны химической реакции уравнение (5.13) запишется:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q_H W = 0. \quad (5.15, а)$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x.p.} = \sqrt{\frac{2Q_H W}{\lambda} \frac{RT_\Gamma^2}{E}}. \quad (5.15, б)$$

Принимая во внимание, что функция  $T(x)$  непрерывна, можно записать:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_п = \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x.p.} \quad (5.16, а)$$

или

$$\frac{c_p \rho_0 U}{\lambda} (T^1 - T_o) = \sqrt{\frac{2Q_H W}{\lambda} \frac{RT_\Gamma^2}{E}}. \quad (5.16, б)$$

Подставив в уравнение (5.16, б) значение скорости химической реакции:  $W = k_0 C_\Gamma^{n_1} C_o^{n_2} e^{-E/RT}$  и учитывая, что  $T \approx T_\Gamma$ , из уравнения (5.16, б) можно получить выражение для нормальной скорости горения:

$$U_H = \frac{\sqrt{2Q_H k_0 C_\Gamma^{n_1} C_o^{n_2} e^{-E/RT_\Gamma} \lambda E}}{c_p \rho_0 (T_o - T)}, \quad (5.17)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$C_\Gamma, C_o$  – соответственно концентрация горючего и окислителя;

$n_1, n_2$  – порядок реакции по компонентам.

#### 5.4. Основные положения диффузионной теории горения

В настоящее время существует несколько диффузионных теорий горения.

Согласно диффузионных теорий горения перемещение тепловой волны связано с диффузией в свежую смесь активных частиц-радикалов из зоны химической реакции (зоны пламени), где они образуются при высокой температуре в избытке. Обладая высокой реакционной способностью, обусловленной очень малым значением энергии активации, они способны

уже при нормальной температуре являться центрами химической реакции взаимодействия горючего и окислителя. Попадая в относительно «холодную» свежую горючую смесь перед фронтом пламени, радикалы инициируют химическую реакцию горения, и тем самым осуществляется перемещение фронта пламени по горючей смеси. Одной из таких теорий является диффузионная теория Танфорда-Пизе.

Танфордом-Пизе было получено выражение для скорости пламени:

$$U_{\text{н}} = \sqrt{\sum \frac{k_i C_i P D_i}{n_{\text{пр}} B}}, \quad (5.18)$$

где  $k_i$  – константа скорости реакции  $i$ -го компонента;

$C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента;

$p_i$  – равновесное парциальное давление  $i$ -го компонента во фронте пламени;

$D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента;

$N_{\text{пр}}$  – количество молей продуктов горения;

$B$  – коэффициент, учитывающий исчезновение атомов водорода за счет химических реакций. Он большей частью близок к единице.

Как следует из изложенного материала, диффузионные теории горения могут быть применимы только к горению газов, и то только в том случае, когда ключевую роль при горении играют цепные реакции. При горении газов и особенно конденсированных веществ, когда диффузионные процессы не играют ключевой роли, диффузионные теории не применимы. Эти выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований.

В тепловой теории горения ключевая роль отводится теплопередаче, что является характерным для конденсированных веществ. В связи с этим тепловая теория горения может быть применима при горении конденсированных веществ.

Забегая несколько вперед, надо отметить, что диффузионную теорию горения нельзя путать с теорией, описывающей режим диффузионного горения предварительно не перемешанных горючих смесей. Хотя обе теории основываются на диффузии, но первая рассматривает диффузию активных радикалов в холодную зону горючей смеси, а вторая – процесс перемешивания горючего и окислителя.

Диффузионное горение будет рассмотрено в последующих темах.

В объеме предыдущей и настоящей темы были рассмотрены теории теплового взрыва, воспламенения, горения. Чтобы правильно пользоваться любыми теоретическими разработками, в том числе и рассмотренными выше, надо знать и понимать:

- какие граничные условия и допущения были приняты при теоретических рассуждениях, решении задач;

- в какой мере данные граничные условия и принятые допущения соответствуют конкретной практической задаче.

Горение на пожаре является сложным многофакторным процессом. Классические законы горения хоть и проявляются на пожаре, но они существенно осложнены рядом случайных факторов. Оценить теоретически влияние данных факторов на условия развития горения не всегда представляется возможным. Надо помнить: теория указывает нам путь к цели, а эксперимент дает ответ: «идем ли мы по правильному пути». Из последнего замечания следует, что эксперимент является важным инструментом при выполнении исследований, связанных как с разработкой теории, так и при решении конкретных технических задач.

## **5.5. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ**

Тепловая теория горения устанавливает взаимосвязь между нормальной скоростью горения и физико-химическими свойствами горючей смеси. Рассмотрим взаимосвязь между некоторыми свойствами горючей смеси и скоростью горения.

### **5.5.1. Влияние состава смеси на скорость горения**

Из уравнения, описывающего процесс горения следует, что  $U_n \sim W^{1/2}$ , а  $W = f(C_r C_o)$ , т. е. теоретически максимальная нормальная скорость сгорания должна быть при стехиометрическом соотношении горючего и окислителя, когда скорость химической реакции максимальна. Однако, как показывают экспериментальные исследования, максимальная скорость несколько сдвинута в область богатых смесей ( $\alpha < 1$ ), рис. 5.4.

Такая зависимость скорости горения от состава говорит о том, что теплопроводность хоть и является ответственной за скорость распространения тепловой волны, но и диффузионные процессы при определенных концентрациях горючего и окислителя оказывают свое влияние на теплоперенос.

При нормальных условиях максимальная нормальная скорость распространения пламени для углеводородных воздушных смесей находится в пределах 0,4-0,8 м/с и лишь для некоторых низкомолекулярных непредельных соединений, типа ацетилен  $C_2H_2$ , она составляет 0,8-1,3 м/с, а для водорода 2,6 м/с.

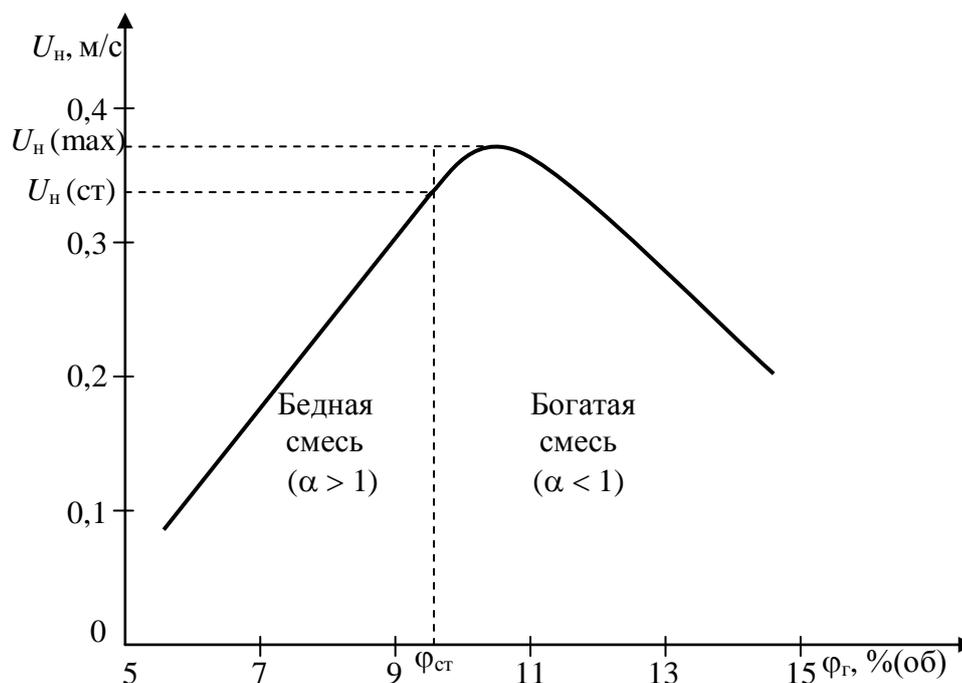


Рис. 5.4. Влияние состава метановоздушной смеси на скорость горения:

$U_{н(max)}$  – максимальная нормальная скорость горения смеси;

$U_{н(ст)}$  – нормальная скорость горения смеси при стехиометрической концентрации;

$\varphi_{ст}$  – стехиометрическая концентрация горючего в смеси;

$\alpha$  – коэффициент избытка воздуха

Скорость горения смесей увеличивается с увеличением содержания кислорода в смеси. Так, метан в воздушной среде сгорает со скоростью 0,37 м/с. При соотношении азота к кислороду, равном 0,015, когда практически горючая смесь состоит из метана и кислорода, скорость сгорания метана достигает 3,25 м/с.

Экспериментальными исследованиями установлено, что предельная минимальная скорость горения смесей составляет 0,04 м/с. Смесей с меньшей нормальной скоростью при нормальных условиях не способны гореть.

### 5.5.2. Влияние начальной температуры смеси на скорость распространения пламени

С возрастанием начальной температуры  $T_0$  увеличивается температура горения смеси, что следует из соотношения:

$$T_r = T_0 + \frac{Q_n}{\sum c_{pi} \cdot V_{пгi}^0}$$

При увеличении температуры горения скорость химической реакции экспоненциально увеличивается, а значит, увеличивается скорость горения.

На рис. 5.5 показано влияние начальной температуры на скорость распространения пламени по метановоздушной смеси.

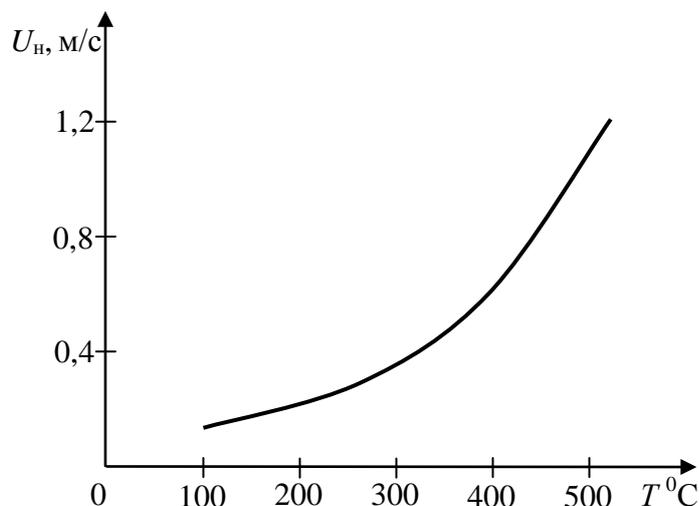


Рис. 5.5. Влияние начальной температуры на скорость горения метановоздушной смеси

### 5.5.3. Влияние флегматизаторов на скорость горения

Горючую смесь можно превратить в негорючую путем добавления в нее флегматизаторов, нейтральных газов или ингибиторов.

В качестве нейтральных газов используются вещества, которые не реагируют с компонентами горючей смеси, но замедляют скорость химической реакции. К таким веществам относятся азот, диоксид углерода, инертные газы, в некоторых случаях водяной пар.

С позиции химической кинетики, а именно закона действующих масс, влияние нейтральных газов на процесс горения и его прекращение можно объяснить тем, что молекулы негорючего газа разбавляют горючую смесь и тем самым снижается вероятность активных соударений между молекулами горючего и окислителя. Это приводит к снижению массовой скорости химической реакции и, как следствие, уменьшению тепловыделения до критического значения, при котором самораспространение пламени невозможно.

С точки зрения тепловой теории горения при введении негорючего газа уменьшение скорости горения и прекращение горения может происходить в результате снижения температуры до критической в зоне химической реакции вследствие:

- дополнительного расхода тепла на нагрев негорючего газа;
- более медленного прогрева исходной холодной горючей смеси.

Отсюда следует, что эффект флегматизации тем или иным веществом зависит от теплоемкости и теплопроводности негорючего газа. Из

тепловой теории горения (5.17) следует, что повышение теплоемкости горючей смеси и снижение ее коэффициента теплопроводности за счет введения нейтрального газа в смесь, при всех прочих равных параметрах, будет снижать нормальную скорость распространения пламени.

С учетом соотношения (5.17) чем меньше значение  $\frac{\sqrt{\lambda}}{c_p}$ , тем эффективнее нейтральный газ.

Данные выводы хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований по определению концентрации нейтрального газа, при которой прекращается горение.

В табл. 5.2 приведены значения отношения  $\frac{\sqrt{\lambda}}{c_p}$  для различных нейтральных газов и их концентрация  $\varphi_{нг}$ , при которой горение смеси прекращается.

Таблица 5.2

Газ	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
λ·10 <sup>-4</sup> , $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{гр}}$	162	228	173
c <sub>p</sub> , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{гр}}$	54,3	32,7	21,1
$\frac{\sqrt{\lambda}}{c_p}$	0,002	0,005	0,006
φ <sub>нг</sub> , % (об.)	20-30	35-40	40-55

Данные, приведенные в таблице, подтверждают, что чем меньше значение  $\frac{\sqrt{\lambda}}{c_p}$ , тем меньше требуется концентрация флегматизатора для прекращения горения.

Не все инертные газы могут использоваться в качестве флегматизаторов. Например, инертный газ гелий не может быть использован в качестве флегматизатора, так как у него  $\frac{\sqrt{\lambda}}{c_p} = \frac{\sqrt{0,1558}}{20,8} \approx 0,02$ , что значительно больше, чем у веществ, которые используются как флегматизаторы (табл. 5.2). Если в горючей смеси заменить азот гелием, это может привести к увеличению скорости горения.

В качестве ингибиторов горения используются галоидозамещенные углеводороды (техническое название – хладоны), например: трифторбромметан –  $\text{CF}_3\text{Br}$  (хладон 13B1), тетрафтордибромэтан –  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  (хладон 114B2).

При введении в горючую смесь ингибиторов скорость распространения пламени снижается значительно сильнее, чем в случае нейтральных газов.

Для прекращения горения требуется в несколько раз меньше концентрация ингибиторов по сравнению с концентрацией нейтральных газов. Так, прекращение горения пропано-воздушной смеси наступает при содержании в смеси хладона 114B2 в количестве 2,5 %, в то время, как прекращение горения при добавлении нейтральных газов наступает при концентрации 20-40 %.

Высокую эффективность ингибиторов связывают с их непосредственным участием в элементарных актах химических реакций горения.

Химически активные ингибиторы вступают во взаимодействие с активными частицами реакции горения, что приводит к обрыву радикально-цепной реакции.

## **5.6. АВТОТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

### **5.6.1. Механизм возникновения и распространения автотурбулентного горения в предварительно перемешанной горючей смеси в облаке**

Рассматривая автотурбулентное горение парогазовых смесей в облаке, под облаком будем понимать объем парогазовой смеси, образовавшейся в неограниченном пространстве.

Возникновение и развитие автотурбулентного горения в облаке связано с протеканием ряда процессов, доминирующая роль которых меняется по мере распространения горения. Рассмотрим случай возникновения и развития автотурбулентного горения при зажигании облака в центре или в районе центра. При точечном зажигании смеси от места воспламенения будет распространяться сферический фронт пламени со скоростью  $U_{\text{л}}$  (рис. 5.6).

Выгорание горючей смеси приводит к относительному увеличению объема газа за фронтом пламени. Относительное увеличение объема газа обусловлено: высокой температурой продуктов сгорания по сравнению с температурой исходной смеси; увеличением числа молей газообразных продуктов сгорания по сравнению с числом молей горючей смеси.

Относительное увеличение газообразных продуктов принято называть степенью расширения, и может быть вычислено по формуле:

$$\mu = \frac{V_{\text{пр}}}{V_c} \quad (5.19, a)$$

или

$$\mu = \varepsilon \frac{T_r}{T_o}, \quad (5.19, б)$$

где  $\mu$  – степень расширения продуктов сгорания;

$V_{\text{пр}}$  – объем продуктов сгорания при температуре  $T_r$ ;

$V_c$  – объем исходной горючей смеси при температуре  $T_o$ ;

$T_r$  – температура горения, К;

$T_o$  – начальная температура исходной горючей смеси, К;

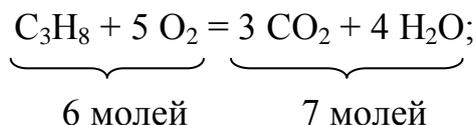
$\varepsilon = \frac{n_{\text{пр}}}{n_c}$  – относительное изменение количества молей газообразных

продуктов;

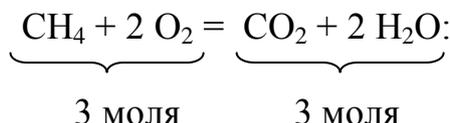
$n_{\text{пр}}$  – количество молей продуктов сгорания;

$n_c$  – количество молей исходной горючей смеси.

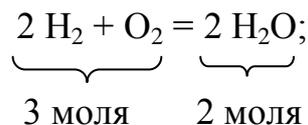
Отметим, что при горении газа (пара) относительное изменение молей газообразных продуктов находится в пределах  $0,5 \div 1,3$ . Например, при сгорании пропана  $C_3H_8$  будем иметь увеличение молей, равное 1,17, так как:



для метана – 1, учитывая:



для водорода – 0,66, так как:



Изменение температуры газов может привести к увеличению объема газов в  $3 \div 4,5$  раза, принимая во внимание, что температура продуктов сгорания  $900 \div 1200$  К, а начальная температура  $273 \div 300$  К.

Из приведенного анализа видно, что степень расширения в основном определяется температурой.

Увеличиваясь в объеме, продукты сгорания остаются практически неподвижными. Однако увеличение объема газа приводит к проталкиванию горючей смеси. Горючая смесь начинает перемещаться со скоростью  $U_c$ .

Прежде чем рассматривать следующие особенности горения парогазовых смесей в облаке, целесообразно отметить: движение среды (газа,

жидкости) может быть ламинарным или турбулентным. Для ламинарного движения смеси характерно спокойное, упорядоченное течение. Величина и вектор скорости движения не изменяются в течение времени (рис. 5.6, б).

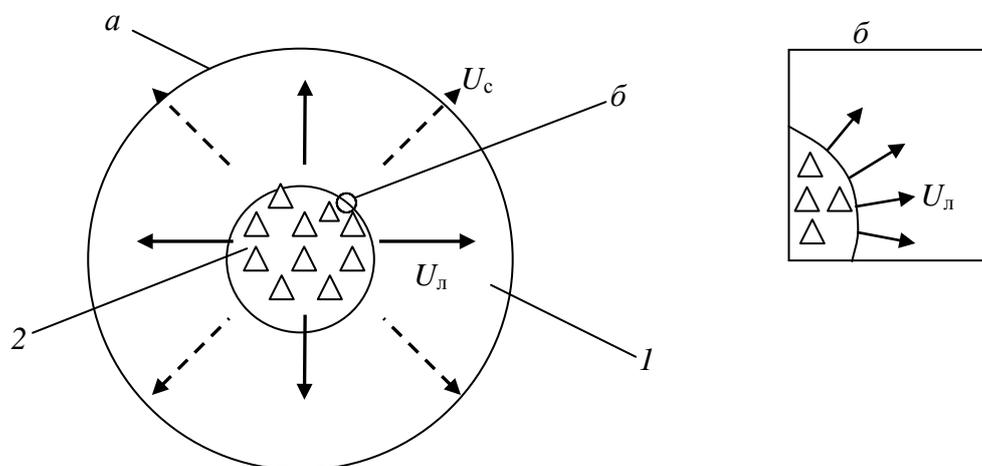


Рис. 5.6. Ламинарный режим сгорания смеси в облаке:  
*a* – объем облака, *б* – элемент ламинарного фронта пламени  
*1* – горючая смесь; *2* – продукты горения;  
 - → вектора скорости горючей смеси ( $U_c$ ),  
 → вектора скорости ламинарного пламени ( $U_{л}$ ).

При ламинарном движении среды ответственным за массотеплоперенос являются: диффузия, теплопроводность. Для турбулентного движения характерно нерегулярное изменение величины и вектора скорости движения макрообъемов среды (рис. 5.7, б).

При турбулентном движении среды имеет место массотеплоперенос за счет макропроцессов: турбулентная диффузия, турбулентный теплоперенос. Так как при турбулентном движении среды вектор скорости макрообъемов среды меняется, то массотеплоперенос возможен не только по направлению движения потока, но и поперек потока.

При оценке, в каком режиме перемещается среда (ламинарном или турбулентном) используется критерий Рейнольдса, который вычисляется по формуле:

$$Re = \frac{vR_t}{\nu},$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса;

$v$  – скорость движения среды;

$R_t$  – характерный размер;

$\nu$  – кинематическая вязкость среды.

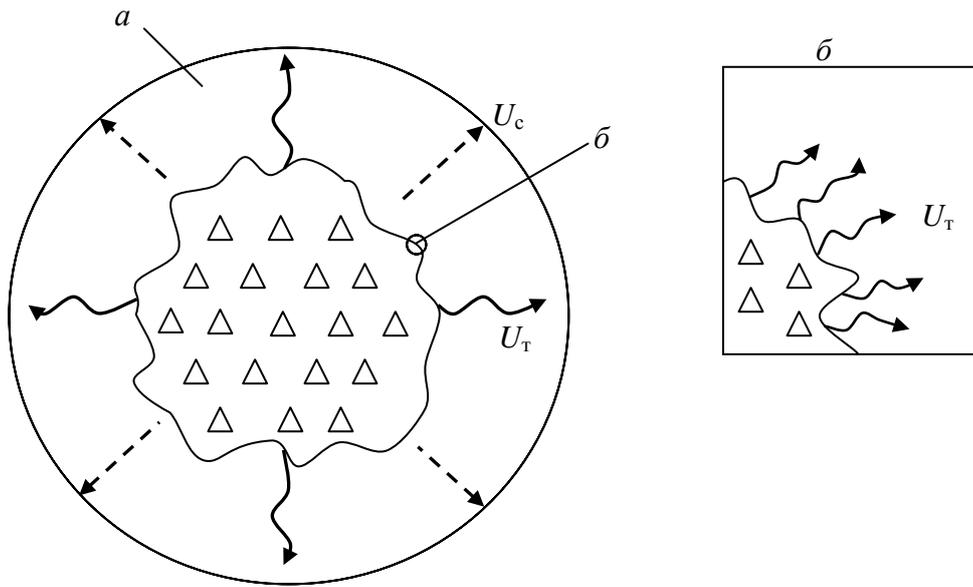


Рис. 5.7. Турбулентный режим сгорания смеси в облаке:  
*a* – объем облака, *б* – элемент турбулентного фронта пламени.  
*1* – исходная смесь; *2* – продукты горения;  
 - → вектора скорости перемещения горючей смеси ( $U_c$ ),  
 ~→ вектора скорости турбулентного пламени ( $U_T$ )

Для различных сред переход от ламинарного к турбулентному движению происходит при одном и том же критическом значении числа Рейнольдса  $Re_{кр}$ :

Если  $Re < Re_{кр}$ , то движение среды ламинарное, если  $Re > Re_{кр}$ , то движение среды турбулентное.

После воспламенения парогазовой смеси в облаке, на первой фазе горения, сферический фронт пламени распространяется с постоянной скоростью, поверхность фронта пламени гладкая (рис. 5.6). Это свидетельствует о том, что имеет место ламинарное движение фронта пламени, т. е.  $Re < Re_{кр}$ .

Скорость распространения пламени на момент ламинарного движения будет равна:

$$U_{л} = U_{в} + U_{с} = \frac{F_{п}}{S_{с}} U_{н} + U_{с}, \quad (5.20)$$

где  $U_{л}$  – скорость ламинарного пламени;

$U_{в} = \frac{F_{п}}{S_{с}} U_{н}$  – видимая скорость распространения пламени при покоящейся горючей смеси с учетом (5.8);

$U_n$  – нормальная скорость распространения пламени;  
 $F_n$  – площадь поверхности пламени;  
 $S_c$  – площадь, с которой поступает горючая смесь в пламя;  
 $U_c$  – скорость движения горючей смеси.

Соотношение (5.20) определяет скорость движения фронта пламени с учетом самопроизвольного движения горючего газа, вызванного расширением продуктов сгорания.

Из соотношения (5.20) следует, что скорость перемещения исходной смеси будет равна:

$$U_c = U_n - \frac{F_n}{S_c} U_n \quad (5.21)$$

Соотношение между скоростью распространения пламени  $U_n$  и видимой скоростью горения при покоящейся горючей смеси достаточно легко устанавливается из закона сохранения массы:

$$U_n = U_b \frac{\rho_{\text{спг}}}{\rho_{\text{пр}}} = U_b \frac{V}{V_c} = U_b \mu, \quad (5.22, a)$$

где  $\rho_c$ ,  $V_c$  – соответственно, плотность и объем горючей смеси;

$\rho_{\text{пр}}$ ,  $V_{\text{пр}}$  – соответственно, плотность и объем продуктов горения;

$\mu$  – степень расширения продуктов горения.

Соотношение (5.22, a) можно записать:

$$U_n = \mu \frac{F_n}{S_c} U_n, \quad (5.22, б)$$

так как согласно (5.8), имеем:

$$U_b = \mu \frac{F_n}{S_c} U_n$$

Подставив соотношение (5.22, б), в (5.21) получим зависимость для расчета скорости перемещения исходной горючей смеси:

$$U_{\text{сн}} = \frac{F_n}{S_c} U (\mu - 1) \quad (5.23)$$

Оценим скорость перемещения горючего газа для случая сферического пламени, воспользовавшись формулой (5.23).

У сферического пламени площадь пламени  $F_n^{\text{сф}}$  будет равна площади сферы:

$$F_n^{\text{сф}} = 4\pi R_t^2$$

Площадь, с которой поступает горючая смесь в пламя, равна удвоенной площади центрального (большого) круга сферы:

$$S_n^{\text{сф}} = 2\pi R_t^2$$

$R_t$  – радиус сферического пламени на момент времени  $t$ .

Для углеводородных топлив относительное изменение числа молей газообразных веществ до горения и после сгорания можно принять равным  $\varepsilon = 1,1$ . Тогда значение степени расширения продуктов сгорания  $\mu$  можно принять равным 4, учитывая, что температура продуктов сгорания будет около 1200 К, а начальная температура горючей смеси – в пределах 300 К. Нормальная скорость сгорания углеводородных смесей приблизительно 0,5 м/с.

Расчет по формуле (5.23):  $U_{сн} = \frac{F_{п}^{сф}}{S_{с}^{сф}} \cdot U (\mu - 1)$  дает значение скорости перемещения горючей смеси, равное 3 м/с. Скорость распространения фронта пламени рассчитаем по формуле (5.22, б):

$$U_{л} = \mu \frac{F_{п}^{сф}}{S_{с}^{сф}} U_{н} = 4 \cdot 2 \cdot 0,5 = 4 \text{ м/с.}$$

Выполненный расчет показывает, что скорость горючей смеси в 6 раз больше скорости нормального горения, а скорость пламени – в 8 раз. Скорость движения горючей смеси в большей степени определяется скоростью распространения пламени, чем нормальной скоростью горения.

Вернемся к критерию Рейнольдса  $Re = \frac{UR_t}{\nu}$ . Применительно к данному случаю перемещения среды (пламени, горючего газа), можно в критерии Рейнольдса за характерный размер взять радиус сферы фронта пламени. Из трех параметров, входящих в критерий Рейнольдса, на первой фазе горения остаются постоянными скорость и вязкость. Увеличивается лишь радиус сферы пламени. При увеличении радиуса сферы пламени до некоторого размера, критерий Рейнольдса станет по величине больше критического значения. Это означает, что при определенном значении радиуса сферы пламени, вместо ламинарного движения должно возникнуть турбулентное движение среды (пламени, горючей смеси).

Действительно, при достижении сферы пламени определенного размера на сферической поверхности пламени образуются выпуклости и впадины, рис. 5.7.

Заканчивается первая фаза горения и наступает вторая фаза, когда фронт пламени и горючая смесь начинают перемещаться в турбулентном режиме. В последствии на поверхности пламени возникают вихри (рис. 5.7, б). При турбулентном горении за счет искривления фронта пламени и образования вихрей резко увеличивается поверхность горения. Это обстоятельство приводит к увеличению скорости выгорания смеси. После образования вихрей меняется механизм массотеплопереноса. Ответственными за массотеплоперенос становятся макропроцессы: турбулентная диффузия и турбулентный теплоперенос. За счет макропроцессов тепло

из зоны горения значительно быстрее поступает в холодную зону, что и способствует увеличению скорости горения.

Фаза ламинарного режима горения газовой смеси в облаке достаточно кратковременна. В основном парогазовая смесь в облаке сгорает в турбулентном режиме. Поэтому горение парогазовых смесей в облаке рассматривают как автотурбулентное горение. Название «автотурбулентное горение» данный процесс получил потому, что турбулентное движение горючей смеси есть результат ее сгорания.

В настоящее время нет достаточно объективного аналитического метода расчета скорости распространения турбулентного пламени.

ВНИИПО МЧС РФ для расчета скорости распространения турбулентного сферического пламени,  $U_T$ , м/с, на расстояние  $R_t$  от эпицентра воспламенения рекомендована эмпирическая формула:

$$U_T = U_H \mu (1 + 0,01 \sqrt{Re}), \quad (5.24)$$

Данная формула получена на основании обработки значительного количества экспериментальных данных. Применение методов размерности и подобия позволило обобщить результаты опытов с облаками, объемы которых изменялись от  $0,5 \text{ м}^3$  до  $10000 \text{ м}^3$ , когда коэффициент моделирования изменялся в достаточно широком диапазоне. В выполнении данных исследований участвовали также ученые института химической физики РАН, института физики Земли РАН, Государственного института прикладной химии.

Рассчитаем по формуле (5.24) скорость распространения фронта пламени по смеси водорода с воздухом стехиометрического состава на расстоянии 25 м от эпицентра воспламенения. Примем для смеси водород-воздух:  $U_H = 2,5 \text{ м/с}$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $T_{\text{пр}} = 2000 \text{ К}$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ . Брутто-уравнение сгорания водорода в воздухе запишется:



Относительное изменение газообразных продуктов будет равно:

$$\varepsilon = \frac{n_{\text{пр}}}{n_c} = \frac{1 + 0,5 \cdot 3,76}{1 + 0,5 + 0,5 \cdot 3,76} \approx 0,74.$$

Степень расширения продуктов сгорания:

$$\mu = \varepsilon \frac{T_{\text{пр}}}{T_0} = 0,74 \frac{2000}{300} \approx 4,9.$$

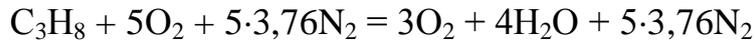
Число Рейнольдса при радиусе сферического фронта пламени  $R_t = 25 \text{ м}$ :

$$Re = \frac{UR_t}{\nu} = \frac{2,5 \cdot 25}{5 \cdot 10^{-5}} = 12 \cdot 10^5.$$

Скорость распространения пламени на расстоянии  $R_t = 25 \text{ м}$  будет равна:

$$U_T = U_H \mu (1 + 0,01 \sqrt{Re}) = 2,5 \cdot 4,9 (1 + 0,01 \sqrt{12,5 \cdot 10^5}) = 149 \text{ м/с}.$$

Выполним аналогичный расчет для смеси пропан-воздух:  $R_t = 25$  м,  $U_H = 0,38$  м/с,  $\nu = 1,2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $T_{пр} = 1500$  К,  $T_0 = 300$  К. Брутто-уравнение сгорания пропана в воздухе запишется:



Относительное изменение газообразных продуктов будет равно:

$$\varepsilon = \frac{n_{пр}}{n_c} = \frac{3 + 4 + 5 \cdot 3,7}{1 + 5 + 5 \cdot 3,76} = 1,04.$$

Степень расширения продуктов сгорания:

$$\mu = \varepsilon \frac{T_{пр}}{T_0} = 1,04 \frac{1500}{300} \approx 5.$$

Число Рейнольдса при радиусе сферического фронта пламени  $R_t = 25$  м

$$Re = \frac{UR_t}{\nu} = \frac{0,38 \cdot 25}{1,2 \cdot 10^{-5}} = 8 \cdot 10^5.$$

Скорость распространения пламени на расстоянии  $R_t = 25$  м будет равна:

$$U_T = U_H \mu (1 + 0,01 \sqrt{Re}) = 0,38 \cdot 5 (1 + 0,01 \sqrt{8 \cdot 10^5}) = 18,8 \text{ м/с}.$$

Выполненные расчеты справедливы, если пространство, которое занимает облако, не заполнено зданиями, технологическим оборудованием и другими объектами. Если пространство заполнено зданиями, технологическим оборудованием, то все препятствия будут являться дополнительными турбулизаторами и усилят эффект турбулизации.

Как видно из приведенных расчетов, при турбулентном горении предварительно перемешанных смесей в облаке скорость распространения пламени может достигать десятки, сотни метров в секунду. Процесс горения в этих случаях сопровождается взрывным эффектом. Поэтому турбулентное горение предварительно перемешанных смесей еще называют взрывным горением.

Турбулентное взрывное горение предварительно перемешанных парогазовых смесей возникает при авариях, когда в результате утечки или залпового выброса горючего газа, паров жидкостей или испарения жидкостей происходит перемешивание горючего вещества с окислителем (воздухом). Имели место аварии, когда в режиме взрывного горения сгорали парогазовые облака размером тысячи метров куб., в которых содержалось десятки тонн горючего.

### 5.6.2. Турбулентное горение парогазовых смесей в закрытых объемах

Рассматривая турбулентное горение парогазовых смесей в закрытых объемах, будем иметь в виду объемы с характерными размерами:

$$l^* > a^* \approx h^*,$$

где  $l^*$  – длина;  $a^*$  – ширина;  $h^*$  – высота.

Из соотношений  $h^*$ ,  $a^*$  и  $l^*$  следует, что данные объемы имеют характерные размеры, отвечающие таким типам сооружений, как туннель, шахта, длинные коридоры, длинные трубы и т. п. Первые опыты по исследованию механизма распространения фронта пламени проводились в трубах. Трубы являлись упрощенными моделями отмеченных выше типов закрытых объемов. Поэтому в дальнейшем для простоты изложения закрытые объемы, когда  $l^* > a^* \approx h^*$ , будем называть трубами.

Процесс горения в трубах во многом определяется такими характерными параметрами, как диаметр « $d^*$ » и длина трубы « $l^*$ ». Поэтому при анализе результатов эксперимента используют обобщенный безразмерный параметр  $l^*/d^*$ . Из условий подобия при  $l^*/d^* = const$  все процессы будут подобны. Это дает возможность сравнивать результаты эксперимента при переходе от одного масштаба к другому, а опыты проводить на трубах с различным соотношением  $l^*/d^*$ , моделируя натурный объект.

Если форма сечения в натурном объекте отлична от сечения трубы-круга, то за характерный размер может быть принят условный диаметр, который вычисляется:

$$d^* = 2\sqrt{\frac{S^*}{\pi}},$$

где  $d^*$  – условный диаметр;  $S^*$  – площадь сечения натурального объекта.

На первом этапе развитие горения смеси в трубах герметичных или открытых частично с одного конца (воспламенение у закрытого торца) происходит аналогично турбулентному горению в облаке. Горение протекает в режиме автотурбулизации с ускорением движения пламени (рис. 5.8, а).

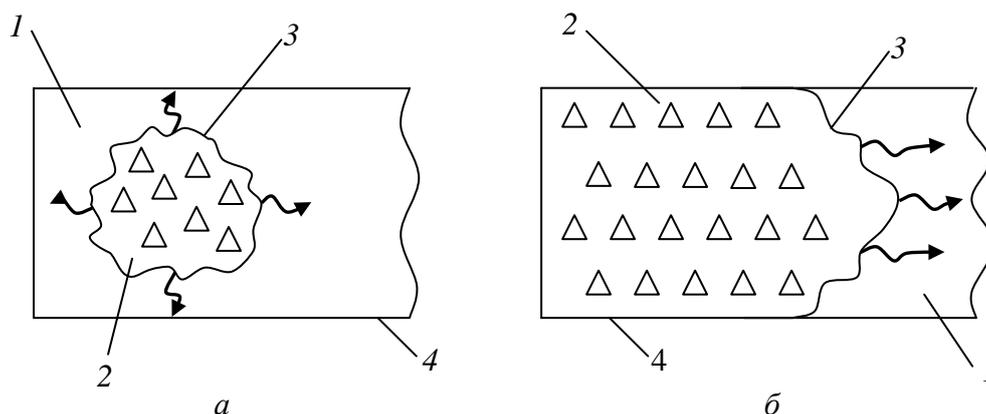


Рис. 5.8. Форма фронта пламени при горении газа в трубе:  
 а – до момента соприкосновения фронта пламени со стенками трубы,  
 б – после соприкосновения фронта пламени со стенками трубы;  
 1 – горючая смесь; 2 – продукты горения;  
 3 – фронт турбулентного пламени, 4 – стенка трубы

Отличие в развитии горения будет лишь в том, что перемещение исходной горючей смеси сопровождается ее сжатием и повышением давления в исходной смеси, что не имеет места при горении в парогазовом облаке. Фронт пламени может иметь форму сферы или полусферы в зависимости от эпицентра воспламенения. Первый этап развития горения заканчивается на момент соприкосновения фронта пламени со стенками трубы. После соприкосновения фронта пламени со стенкой трубы начинается второй этап развития горения, при этом происходит охлаждение продуктов горения, это приводит к уменьшению значения величины, характеризующей степень расширения. Вместе с тем во много раз уменьшается площадь фронта пламени, так большая часть фронта пламени исчезнет (рис. 5.7, б). Все это приводит к уменьшению скорости перемещения горючего газа,  $U_c$ .

В экспериментах отмечено, что происходит не только уменьшение скорости движения исходной горючей смеси, а возможно кратковременное изменение направления движения на противоположное. Такое протекание процесса обусловлено тем, что интенсивный отвод тепла сзади фронта пламени приводит к уменьшению объема продуктов горения и некоторому снижению давления в них.

Ускорение движения пламени на первом этапе и последующее торможение пламени на втором этапе являются обязательными составляющими процесса развития горения в трубах.

Дальнейшее развитие горения (третий этап) во многом зависит от горючих свойств смеси и соотношения размеров трубы  $l^*/d^*$ . В коротких трубах ( $l^*/d^* \approx 5 \div 10$ ) после замедления пламя движется почти равномерно с относительно небольшой скоростью. В трубах более длинных ( $l^*/d^* > 5 \div 10$ ) возникает возвратно поступательное движение газа (вибрация) и ускорение движения пламени. Вибрация охватывает практически весь газ по всей длине трубы. Частота вибрации увеличивается по мере распространения пламени. В трубах с соотношением  $l^*/d^* > 5 \div 10$  в зависимости от состава смеси турбулентное горение может перейти на горение в режиме детонации.

Детонационное горение и механизм перехода турбулентного горения в детонацию будут рассмотрены в объеме темы: «Взрывные процессы».

В заключении рассмотрения материала по горению предварительно перемешанных парогазовых смесей отметим:

- устойчивое, продолжительное с нормальной скоростью горение предварительно перемешанных парогазовых смесей невозможно. Для данных смесей характерно ускоряющееся автотурбулентное горение;

- автотурбулентное горение есть результат турбулентного движения исходной горючей смеси и турбулизации фронта пламени.

Для автотурбулентного горения характерна скорость распространения пламени от нескольких десятков до нескольких сотен метров в секунду. Такая скорость распространения пламени обусловлена большими значениями турбулентных коэффициентов массопереноса и теплопереноса.

## Глава 6

### ВЗРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

#### 6.1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССАХ

В настоящее время специалисты противопожарной службы, выезжая на аварии, связанные с пожарами на производствах, достаточно часто сталкиваются с развитием аварий по схеме:

а) *загорание* → *массированный пожар* → *взрыв*;

б) *взрыв* → *массированный пожар* → *вторичные взрывы*.

Статистика аварий, представленная в табл. 6.1, позволяет количественно оценить процент аварий, по типу относящиеся к авариям по вышеприведенным схемам.

Таблица 6.1

Тип аварий	Процент аварий	Средний ущерб от аварии, млн \$
Взрывы облаков горючей смеси	34,7	59,1
Взрыв	25,3	33,6
Пожар	36,5	36,1
Другие	4	24,7

Из приведенных данных видно, что значительная доля аварий – это аварии типа:

загорание (пожар) – взрыв (взрыв облака горючей смеси) или взрыв – массированный пожар – взрыв.

Так что же мы необходимо понимать под термином «взрывной процесс-взрыв». *Взрывной процесс* (взрыв) – это очень быстрое физическое или химическое превращение системы, сопровождающееся переходом большого количества потенциальной энергии в тепловую и механическую работу.

С первого взгляда определение понятия взрыва настолько просто и понятно, что кажется даже малосодержательным. Однако при более внимательном подходе оказывается, что в данном определении понятие взрыва, простота, ясность сочетаются с глубоким анализом явления взрыва. Прежде всего уточним, что значит «очень быстрого» превращения системы. Быстрота тех или иных процессов – понятие относительное. Следовательно, очень быстрое выделение энергии при взрывном превращении системы необходимо сравнить с другими процессами и явлениями.

Например, скорость тепловыделения при взрывном горении со скоростью тепловыделения при нормальном горении. Скорость тепловыделения пропорциональна скорости горения. Сравнивая скорости сгорания при

взрыве и нормальную скорость горения, можно оценить различие в скоростях тепловыделения. При взрывном автотурбулентном горении парогазовых смесей скорость сгорания составляет десятки, сотни метров в секунду, при детонации – тысячи метров в секунду. Для сравнения нормальная скорость сгорания углеводородных топлив не превышает метры в секунду.

Целесообразно сравнить количество выделившейся энергии при взрыве с потерями тепла за счет теплоотдачи в окружающую среду. Выделение энергии при взрыве происходит за время от нескольких секунд до долей секунд. Потери энергии за такое короткое время за счет теплопроводности очень малы и составляют не более 1-2 % от общей энергии взрыва. При нормальном горении тепло в количестве 30-40 % успевает отводиться в окружающую среду, а в продуктах горения остается от 70 % до 60 % выделившегося тепла.

Теперь ответим на другой вопрос, что означает «большое количество» энергии в данном выше определении взрывных процессов. Ответ на этот вопрос можно найти, рассматривая энергию взрыва в сравнении с энергией, которая так или иначе содержится в каком-то пространстве среды. В данном, конкретном случае, связанном со взрывным процессом, понятие «большое количество» энергии надо сравнивать с энергией, содержащейся в среде, окружающей место взрыва, по отношению к которой реализуется работа взрыва. Например, условия возможности реализации взрывного процесса в закрытом аппарате при сгорании смеси газа (пара) и кислорода (воздуха) запишутся:

$$E_{взр} > E_p,$$

где  $E_{взр}$  – энергия взрывного процесса;

$E_p$  – энергия, необходимая для разрушения аппарата.

Отсюда следует еще один важный вывод. Большое выделение энергии еще не означает, что произошел взрыв. Понятие «взрыв» отождествляется с сильным механическим действием на окружающую среду в результате преобразования потенциальной энергии взрывчатой системы в кинетическую энергию взрыва. Если нет проявления механических сил, приложенных к среде и отдельным телам, окружающим место взрыва, то и нет взрыва.

Чтобы выделившаяся энергия могла осуществить механическое действие, необходимо рабочее тело, т. е. вещество, которое могло бы произвести достаточно большое давление на окружающую среду. Такими веществами являются газообразные продукты взрыва, которые в начальный момент взрыва имеют высокое давление и температуру. С этой точки зрения взрыв может рассматриваться как результат работы очень мощного теплового двигателя, действующего в течение весьма малого времени. В отличие

от действия газов в тепловых двигателях действие газообразных продуктов взрыва передается непосредственно окружающей среде, которую можно рассматривать как материал, обрабатываемый взрывом. Таким образом, при взрыве как бы совмещаются машина-двигатель и машина-орудие, причем и тем и другим являются взрывные газы.

Необходимо заметить, что твердые и жидкие тела не могут выступать как агенты для преобразования тепловой энергии в механическую при взрывных процессах. Это обусловлено тем, что расширение твердых и жидких тел происходит более медленно, чем газов и они имеют значительно меньший температурный коэффициент расширения по сравнению с газами. Твердые и жидкие тела, в некоторых случаях при своем расширении могут оказывать на окружающую среду высокое давление, например, вода при замерзании в герметичных сосудах разрывает достаточно прочные сосуды, но подобные явления не носят характер взрыва.

Обобщая вышеизложенный материал, сформулируем основные условия превращения системы в форме взрыва:

1. Крайне быстрый переход системы из начального состояния в конечную систему продуктов взрывчатого превращения.

2. Обязательное наличие среди продуктов превращения достаточного количества газов или паров веществ.

3. Обязательное преобразование потенциальной энергии системы в механическую работу.

Взрывы могут осуществляться при помощи самых различных источников энергии. В зависимости от источника энергии взрывы можно классифицировать на:

- физические взрывы;
- химические взрывы.

Основные виды физических и химических взрывов представлены на рис. 6.1.

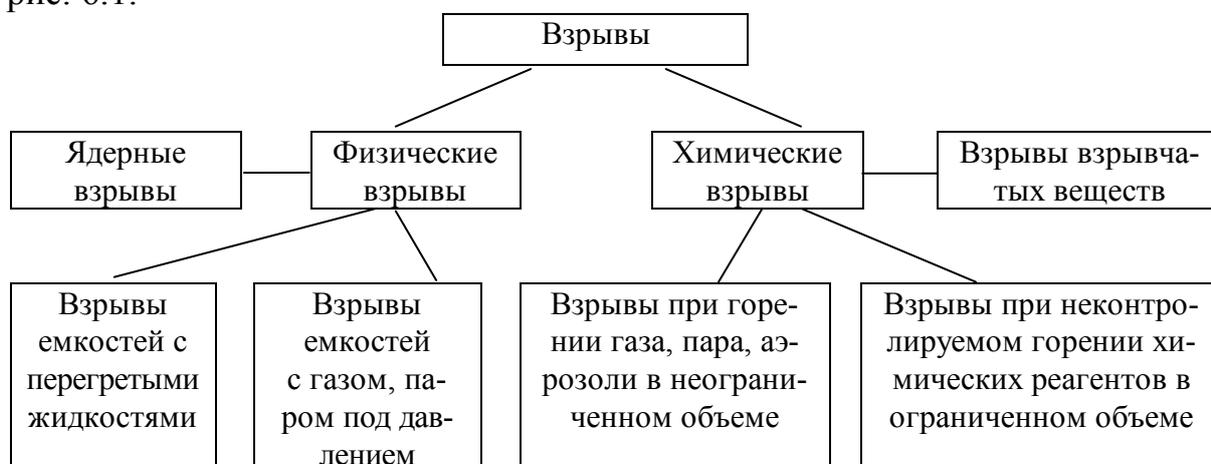
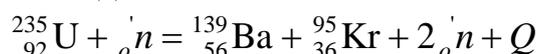


Рис. 6.1. Основные виды взрывов

## 6.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ВЗРЫВЫ

### 6.2.1. Физические взрывы

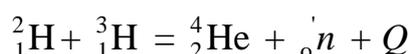
Прежде всего следует указать на ядерные взрывы. При ядерном взрывчатом превращении нарушаются внутриядерные связи и соответственно выделяется большое количество энергии. Ядерные реакции взрывного характера могут быть двух видов. Это ядерные реакции, обусловленные делением тяжелых ядер, например, ядер урана-235. При воздействии на ядро урана-235 нейтрона ( ${}_0^1n$ ) происходит его распад на барий-139, криптон-95 и два нейтрона с выделением тепла:



При делении урана на 1 кг массы выделяется  $8 \cdot 10^{10}$  кДж тепла, а продукты взрыва имеют температуру порядка нескольких миллионов градусов.

Данная реакция возможна, если масса урана-235 превышает критическую величину. Критическая масса урана-235 составляет несколько десятков килограммов.

Другим видом ядерной взрывной реакции является реакция слияния ядер – термоядерные реакции. Примером термоядерной реакции является реакция между ядрами тяжелого водорода, дейтерия ( ${}_1^2\text{H}$ ) и трития ( ${}_1^3\text{H}$ ). Данная реакция возможна, если смесь дейтерия и трития разогрета до температуры в несколько миллионов градусов. В результате данной реакции получаются гелий ( ${}_2^4\text{He}$ ) и нейтрон ( ${}_0^1n$ ) и выделяется тепло:



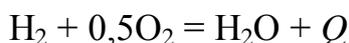
При слиянии ядер дейтерия и трития выделяется на 1 кг массы  $40 \cdot 10^{10}$  кДж тепла.

Ядерные взрывы реализуются при подрыве водородных бомб. Мощные термоядерные взрывы происходят временами на поверхности Солнца. Ядерные взрывы происходят нередко в космосе. Некоторые звезды обладают особой структурой и на определенной стадии развития взрываются. Взрывы бывают такой силы, что часть массы звезды отрывается и рассеивается в космическом пространстве.

Менее мощные физические взрывы могут происходить и без выделения энергии в результате каких-либо реакций. Причиной этого вида взрывов может быть внезапное разрушение сосудов, в которых содержится сильно сжатый газ или пар. Примером таких взрывов являются взрывы баллонов со сжатым воздухом или другим газом, взрывы паровых котлов.

### 6.2.2. Химические взрывы

Достаточно мощные химические взрывы могут происходить при быстром химическом превращении системы веществ или вещества. Например, в результате химической реакции в парогазовой смеси, состоящей из горючего и окислителя:

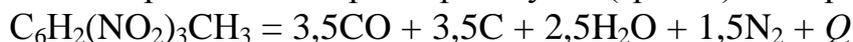


или



При взрыве смеси водород-кислород и смеси паров бензола и кислорода выделяется тепла  $120 \cdot 10^3$  и  $40,6 \cdot 10^3$  кДж на 1 кг горючего. Продукты взрыва имеют температуру порядка 2500-3000 градусов.

В определенных условиях, химическое разложение некоторых индивидуальных химических веществ может также происходить в виде взрыва. Например, химическое разложение тринитротолуола (тротил) и нитроглицерина:



Химическое разложение данных веществ происходит без участия кислорода воздуха. Данные химические вещества относятся к классу взрывчатых веществ. При взрыве взрывчатых веществ выделяется тепла порядка  $4,18 \cdot 10^3 \div 7 \cdot 10^3$  кДж на 1 кг массы. Здесь необходимо отметить, что в промышленности имеется достаточно много производств, где перерабатываются химические вещества или химические соединения, способные разлагаться в форме взрыва. Нарушение технологии или пожарной безопасности на таких производствах может приводить к пожару и как следствие к аварийному взрыву с достаточно тяжелыми последствиями.

### 6.2.3. Тротиловый эквивалент. Энергия взрыва

Для оценки энергии взрыва специалисты используют понятие тротиловый эквивалент. *Тротиловый эквивалент* – это отношение удельной теплоты взрыва взрывчатой системы или вещества к теплоте взрыва 1 кг тротила ( $4,18 \cdot 10^3$  кДж/кг). Тротиловый эквивалент рассчитывается:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{E_{\text{взр}}}{Q_{\text{ТНТ}}} \quad (6.1)$$

где  $E_{\text{взр}}$  – удельная энергия (теплота) взрыва взрывчатой системы или вещества, кДж/кг;

$Q_{\text{ТНТ}} = 4,18 \cdot 10^3$  кДж/кг – удельная теплота взрыва тротила (тринитротолуола). Индекс ТНТ при  $Q$  есть аббревиатура тринитротолуола, принятая для обозначения в технической литературе.

При определении тротилового эквивалента взрыва парогазовой среды принимается:

$$E_{\text{взр}} = Q_{\text{н}}$$

где  $Q_{\text{н}}$  – низшая теплота сгорания.

При подсчете тротилового эквивалента взрыва взрывчатых веществ принимается:

$$E_{\text{взр}} = Q_{\text{взр}}$$

где  $Q_{\text{взр}}$  – теплота взрыва взрывчатого вещества.

Используя значение тротилового эквивалента, можно энергию того или иного взрыва выразить через количество условно взорвавшегося тротила, воспользовавшись формулами:

$$M_{\text{ТНТ}} = \eta_{\text{Т}} m \gamma \quad (6.2, a)$$

или

$$M_{\text{ТНТ}} = \frac{E_{\text{взр}} m \gamma}{Q_{\text{ТНТ}}}, \quad (6.2, б)$$

где  $M_{\text{ТНТ}}$  – масса условно взорвавшегося тротила;

$\eta_{\text{Т}}$  – тротиловый эквивалент;

$m$  – масса взорвавшегося горючего или взрывчатого вещества;

$\gamma$  – доля потенциальной энергии взрывчатой системы, перешедшая в механическую энергию взрыва.

При взрыве паров и газов в ограниченном объеме (помещении), взрывчатых веществ,  $\gamma = 1$ . При взрыве паров и газов в неограниченном объеме,  $\gamma = 0,4$ .

В химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности при эксплуатации пожаро-взрывоопасных производств имели место пожары с последующими взрывами, энергия которых в тротиловом эквиваленте была порядка 20-400 тонн тротила.

## 6.3. ДАВЛЕНИЕ ВЗРЫВА

### 6.3.1. Максимальное давление взрыва при сгорании парогазовых смесей

При химических взрывных процессах, связанных с горением парогазовых смесей углеводородных горючих, давление достаточно быстро возрастает от начального давления (атмосферное давление, давление в технологических установках) до определенного значения.

Как с точки зрения физики процесса, так и с практической точки зрения наибольший интерес представляет знание максимального давления взрыва.

Максимальное значение давления взрыва будем иметь при взрывном сгорании парогазовых смесей стехиометрического состава.

Формулу для расчета максимального давления взрыва с учетом, что химические взрывные процессы считаются адиабатически-изохорическими, можно вывести, основываясь на законе Клапейрона-Менделеева:

$$PV = nRT, \quad (6.3)$$

где  $P$  и  $V$  – давление и объем;

$n$  – количество молей газообразного вещества;

$T$  – температура газообразного вещества;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение состояния для парогазовой смеси стехиметрического состава до взрыва, с учетом соотношения (6.3) запишется:

$$P_0 V_0 = n_c R T_0, \quad (6.4, a)$$

где  $P_0$ ;  $V_0$ ;  $T_0$  – давление, объем, температура парогазовой смеси до взрыва;

$n_c$  – количество молей горючей смеси до взрыва.

Уравнение состояния продуктов горения после взрыва с учетом, что процесс изохорический ( $V = const$ ) запишется:

$$P_{\text{взр}}^{\text{max}} V_0 = n_{\text{пг}} R T_{\text{взр}}, \quad (6.5, a)$$

где  $P_{\text{взр}}^{\text{max}}$ ,  $T_{\text{взр}}$  – максимальное давление и температура взрыва;

$V_0$  – объем парогазовой смеси до взрыва;

$n_{\text{пг}}$  – количество продуктов сгорания после взрыва.

Преобразовав соотношения (6.4, a) и (6.5, a) относительно  $V_0$  и  $R$ , будем иметь:

$$\frac{P_0}{n_c T_0} = \frac{R}{V_0}; \quad (6.4, б)$$

$$\frac{P_{\text{взр}}^{\text{max}}}{n_{\text{пг}} T_{\text{взр}}} = \frac{R}{V_0}. \quad (6.5, б)$$

Из соотношения (6.4, б) и (6.5, б) следует, что можно приравнять их левые части:

$$\frac{P_0}{n_c T_0} = \frac{P_{\text{взр}}^{\text{max}}}{n_{\text{пг}} T_{\text{взр}}},$$

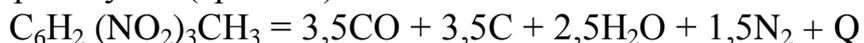
тогда

$$P_{\text{взр}}^{\text{max}} = \frac{P_0 T_{\text{взр}} n_{\text{пг}}}{n_c T_0}. \quad (6.6)$$

Максимальное давление взрыва при сгорании углеводородных топлив в парогазовых смесях стехиметрического состава может достигать  $(8-12) \cdot 10^5$  Па.

### 6.3.2. Максимальное давление при взрыве конденсированных взрывчатых веществ

Взрыв взрывчатых веществ (ВВ), как отмечалось, отличается от взрыва парогазовых горючих смесей тем, что взрывное горение ВВ происходит без участия кислорода воздуха. Углерод, водород и другие химические элементы, входящие в молекулу ВВ, окисляются за счет кислорода, находящегося в составе молекулы ВВ, т. е. имеет место внутримолекулярная перегруппировка. В результате внутримолекулярной перегруппировки образуются новые, в основном газообразные вещества и выделяется тепло. Вспомним, брутто-уравнение химического разложения взрывчатого вещества тринитротолуола (тротила) записывается:



В отличие от горения парогазовых смесей, для которых отношение количества молей продуктов сгорания к количеству молей горючей смеси находится в пределах 1,3, у ВВ это отношение находится в пределах 7-10. В связи с этим давление при взрыве ВВ намного выше, чем при взрыве горючих парогазовых смесей. Например, при взрыве 1 кг тротила выделяется газ, который при нормальных условиях занимает объем  $0,7 \text{ м}^3$ . При взрыве тротила продукты взрыва разогреваются до температуры около 3300 К. На момент взрыва, газ в количестве  $0,7 \text{ м}^3$  занимает объем  $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ , который равен объему 1 кг тротила. С учетом вышеприведенных данных расчетное давление взрыва тротила будет равно:

$$P_{\text{взр}} = \frac{P_0 T_{\text{взр}} V_{\text{пр}}}{T_0 V_{\text{ТНТ}}} = \frac{10^5 \cdot 3300 \cdot 0,7}{273 \cdot 6,25 \cdot 10^{-4}} = 13,5 \cdot 10^8 \text{ Па} = 13000 \text{ атм},$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объем, занимаемый газообразными продуктами, образующимися при взрыве тротила;

$V_{\text{ТНТ}}$  – объем, занимаемый 1 кг тротила.

## 6.4. УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В ИНЕРТНЫХ СРЕДАХ

### 6.4.1. Механизм образования и распространения ударных волн

Как отмечалось, при взрыве парогазовых смесей и ВВ образуется достаточно высокое давление. Продукты взрыва под действием этого давления могут расширяться со скоростью, превышающей скорость звука. Такое расширение продуктов взрыва действует на окружающую среду как резкий удар, который вызывает динамическое сжатие окружающей среды. Вследствие такого динамического сжатия окружающей среды в них возникают ударные волны.

*Ударная волна* – это область сжатия с резким скачком давления, плотности и температуры на переднем фронте, которая движется в среде со сверхзвуковой скоростью.

Изучение механизма возникновения и распространения ударных волн представляет интерес как с точки зрения оценки поражающего и разрушающего действия взрыва, так и в связи с тем, что механизм возникновения и распространения ударных волн лежит в основе процесса детонации – особого режима горения.

Механизм образования и распространения ударной волны можно рассмотреть на следующем примере (рис. 6.2).

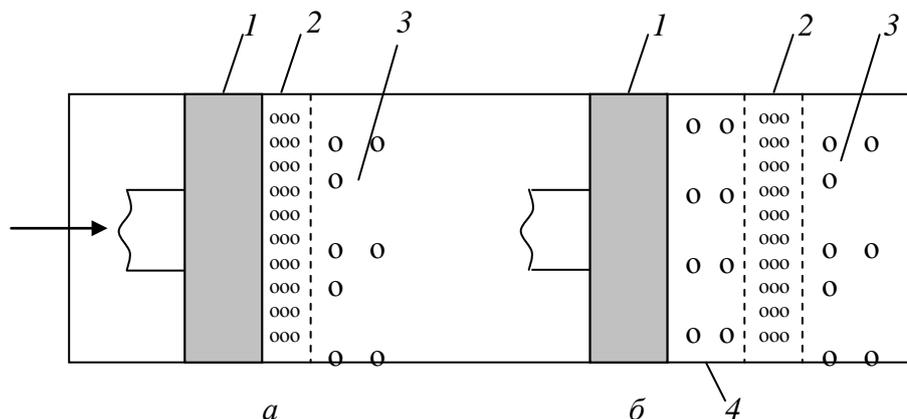


Рис. 6.2. Схема образования сжатой зоны на поверхности движущегося поршня:

а) область сжатия у поверхности поршня при его движении;

б) движение области сжатия после остановки поршня;

1 – поршень; 2 – область сжатия; 3 – молекулы газа;

4 – область пониженного давления;

→ направление движения поршня и ударной волны

По длинной трубе с гладкими стенками перемещаются молекулы газа. Движение их беспорядочно (направлено в разные стороны и каждая движется с разной скоростью). Скорость движения мала. В какой-то момент времени вдоль трубы (на рис. 6.2 слева направо) с большой скоростью, например 1000 м/с, начинает перемещаться поршень.

При движении поршень будет захватывать молекулы, находящиеся на его пути, и через некоторое время впереди движущегося поршня образуется слой сжатых молекул, который будет двигаться со скоростью поршня. По мере движения поршня вперед толщина слоя сжатых молекул будет увеличиваться за счет захвата новых. При этом следует отметить, что молекулы, находящиеся перед движущимся поршнем, вовлекаются в движение внезапно, так как скорость поршня больше скорости звука в невозмущенной (исходной) среде. В связи с этим образовавшаяся в газе волна сжатия будет иметь крутой фронт и в координатах: давление ( $P$ ) – расстояние ( $x$ ), иметь профиль, изображенный на рис. 6.3, а.

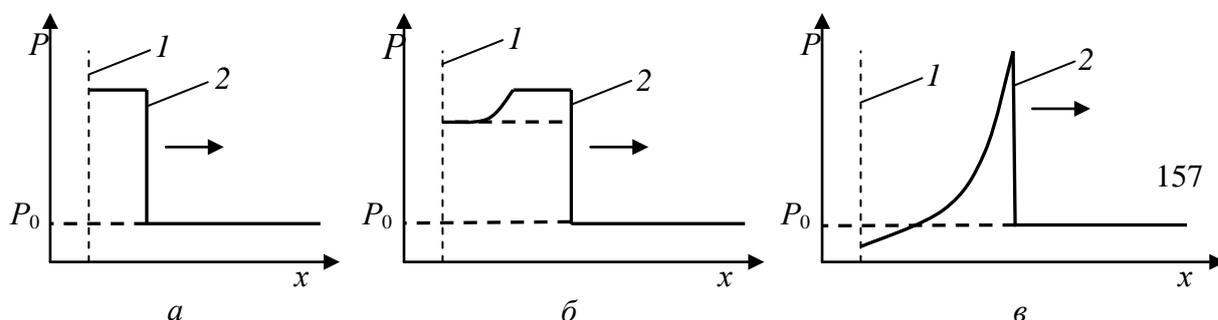


Рис. 6.3. Изменение давления в ударной волне:

- a* – распределение давления перед поршнем в момент его остановки;
- б* – распределение давления в области сжатия (ударной волне) через небольшой период времени после остановки поршня;
- в* – распределение давления в сформировавшейся ударной волне;
- 1* – срез поршня; *2* – фронт области сжатия (ударной волны);
- – направление движения поршня и ударной волны

Это означает, что на фронте области сжатия возникает разрыв: плотность газа слева от фронта отличается от плотности газа справа от фронта на конечную величину  $\Delta\rho$ , называемую скачком плотности на разрыве. На разрыве испытывают скачок: давление, скорость газа, температуру и другие характеризующие состояние газа величины (например, скорость звука). При этом газ постоянно переходит из области меньшей плотности, расположенной перед фронтом разрыва, в область большей плотности, находящейся позади разрыва. Такие разрывы, характеризующиеся переносом вещества через поверхность разрыва, называют ударным переходом.

В какой-то момент поршень внезапно остановили (рис. 6.2, *б*). Очевидно, что молекулы в сжатой зоне будут продолжать двигаться по инерции вперед с той же скоростью, с которой двигался поршень до момента остановки. Сжатая зона оторвется от остановившегося поршня и будет перемещаться вперед. Однако помимо движения сжатой зоны по инерции происходят и другие явления. Внутри зоны сжатия каждая из молекул испытывает толчки. Молекулы, находящиеся внутри зоны сжатия, получают одинаковое число толчков со всех сторон и продвигаются вперед со скоростью соседних молекул. Молекулы же, расположенные на переднем крае зоны сжатия, получают толчки сзади, причем на них действуют не только толчки ближайших молекул, но и все толчки, направленные вперед из перемещающейся сжатой зоны. Поэтому молекулы, находящиеся на переднем крае сжатой зоны, будут получать дополнительную скорость и вылетать вперед из движущейся зоны. Как только они встретят другие молекулы, они передадут им свою скорость, а сами отстанут и будут подхвачены всей движущейся массой.

Молекула, которую толкнули, с этого момента сама становится передней границей (фронтом) зоны сжатия. Таким образом, передняя граница зоны сжатия перемещается со скоростью, равной сумме скорости поршня в момент его остановки и скорости, которую получают передние молекулы в

результате толчков. Наоборот, молекулы, находящиеся на задней границе зоны сжатия, в результате этих же толчков начнут отставать. Как только крайняя (ближайшая к остановившемуся поршню) молекула отстанет (выберется из зоны) на ее место будет вытолкнута молекула, расположенная ближе к середине зоны, затем следующая и т. д. Происходит процесс, при котором от задней границы сжатой зоны внутри нее начнет распространяться так называемая волна разрежения. Эта волна разрежения движется вперед по перемещающейся сжатой зоне. Давление и плотность внутри перемещающейся зоны сжатия, созданной быстро движущимся и вдруг остановившимся поршнем, в различные моменты времени будут такими, как показано на рис. 6.3, б и 6.3, в.

Итак, ударная волна представляет собой зону сжатия, перемещающуюся по среде со скоростью, большей скорости звука в невозмущенной (исходной) среде.

Роль поршня при взрыве выполняют продукты взрыва или сжатый газ, которые формируют ударную волну.

Подчеркнем, что ударная волна всегда является волной сжатия: плотность газа позади фронта волны больше, чем плотность газа перед фронтом волны. Вместе с плотностью газа в ударной волне возрастают также его давление и температура. За зоной сжатия ударной волны перемещается зона разрежения, где давление несколько меньше, чем в исходной среде.

Скорость ударной волны больше, чем скорость звука перед фронтом волны и меньше, чем скорость звука в газе позади фронта волны. Ударная волна, распространяясь со скоростью большей, чем звук в невозмущенной исходной среде опережает всякий звуковой сигнал о ней. Поэтому, если при взрыве возникла ударная волна, то никакой шум не предупредит нас о ее приближении. О взрыве можно узнать только в тот момент, когда ударная волна обрушится на нас. Лишь вспышка света, сопровождающая взрыв, может предупредить нас об возникающей угрозе.

Ударная волна, распространяющаяся по инертному веществу, расходует свою энергию на нагрев сжимаемого ею инертного вещества, вследствие чего давление, ее скорость, падают и ударная волна вырождается в звуковую.

Ударные волны отличаются от обычных звуковых тем, что давление, плотность и температура на фронте волны повышаются скачком, практически мгновенно, а не непрерывно, как имеет место в звуковой волне.

Изменение давления при движении ударной и звуковой волн, в координатах: давление ( $P$ ) – время ( $\tau$ ), показано на рис. 6.4, а, б.

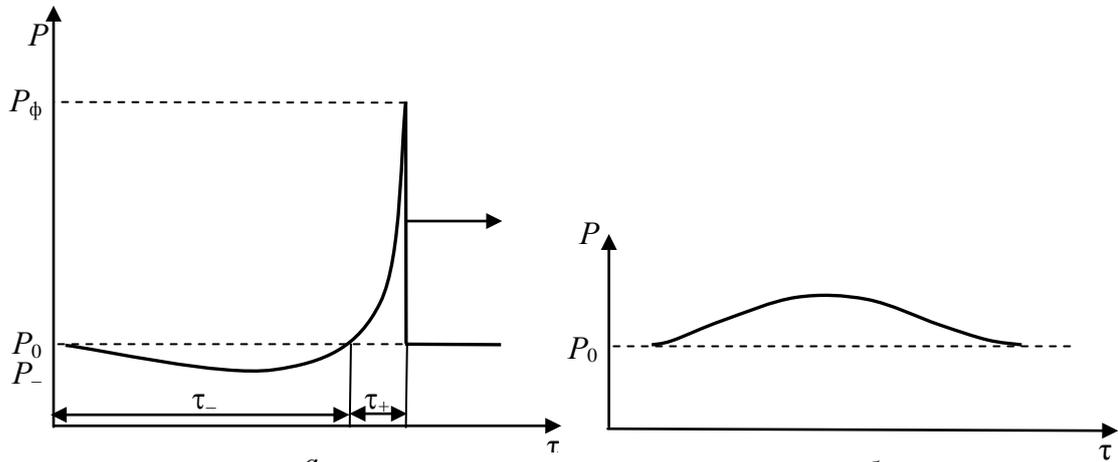


Рис. 6.4. Сравнительный характер изменения давления при движении ударной и звуковой волн: *a* – ударная волна; *b* – звуковая волна;  $P_\phi$  – давление на фронте ударной волны;  $P_0$  – атмосферное давление;  $P_-$  – давление в области разрежения;  $\tau_+$  – время действия избыточного давления;  $\tau_-$  – время действия разрежения.

Разумеется, не любая волна сжатия приводит к возникновению ударной волны. В самом деле, диссипативные процессы, связанные с вязкостью и теплопроводностью среды, будут приводить к уменьшению амплитуды возмущения, и не слишком интенсивное возмущение затухнет раньше, чем из него разовьется ударная волна.

#### 6.4.2. Безопасное расстояние по действию ударных волн в воздухе

Продукты взрыва, сжатые давлением, расширяются до тех пор, пока давление в них не выровняется с давлением в окружающей среде. Практически на момент выравнивания давления заканчивается разрушающее и поражающее действие непосредственно продуктов взрыва.

Однако из-за возникновения и распространения ударных волн разрушающее действие взрыва может передаваться через окружающую среду на расстояния, много превышающие те, на которых еще могут действовать непосредственно продукты взрыва.

Основным параметром, который определяет разрушающее и поражающее действие ударных волн, является избыточное давление на фронте ударной волны:

$$\Delta P = P_\phi - P_0, \quad (6.7)$$

где  $\Delta P$  – избыточное давление ВО фронте ударной волны;

$P_\phi$  – давление НА фронте ударной волны;

$P_0$  – атмосферное давление.

В некоторых случаях при оценке разрушающего действия ударных волн приходится учитывать величину удельного импульса области сжатия:

$$J = \int_0^{\tau_+} \Delta P(\tau) d\tau, \quad (6.8)$$

где  $J$  – удельный импульс области сжатия;

$\Delta P(\tau)$  – изменение избыточного давления во времени за фронтом ударной волны;

$\tau_+$  - время действия избыточного давления.

Избыточное давление на фронте ударной волны, равное  $0,12 \cdot 10^5$  Па, принято считать безопасным для человека.

Давление порядка  $(0,12-0,2) \cdot 10^5$  Па может нанести зданиям и сооружениям легкие повреждения, например: разрушить остекление, сорвать частично кровлю.

Безопасное расстояние по действию воздушной ударной волны можно рассчитать по формуле:

$$R_{\text{без}} = 15 \sqrt[3]{M_{\text{ТНТ}}} \quad (6.9)$$

где  $R_{\text{без}}$  – безопасное расстояние по действию воздушной ударной волны взрыва, м;

$M_{\text{ТНТ}}$  – тротильный эквивалент взрыва.

## 6.5. ДЕТОНАЦИЯ

### 6.5.1. Механизм горения в режиме детонации

При нормальном горении скорость распространения пламени находится в пределах 0,04-2,5 м/с, а при турбулентном горении может достигать сотни метров в секунду.

В 1881 г. учеными Бертелло и Вьелем, а также Малляром и Ле-Шателье был открыт еще один вид горения, для которого была характерна скорость порядка 2000 м/с, что в несколько раз больше скорости звука в тех же газах при обычных температурах и давлениях. Такая скорость пламени и эффект взрыва были зарегистрированы учеными при исследовании распространения пламени по газу, находящемуся в достаточно длинных трубах. Данный режим горения впоследствии назвали детонацией. Детонация – это латинское слово, означающее «грохотать». Последующими исследованиями было установлено, что взрывное горение в форме детонации характерно не только для однородных газовых смесей, но и для некоторых конденсированных химических соединений – взрывчатых веществ. У конденсированных взрывчатых веществ скорость детонации достигает порядка 5000-8000 м/с.

*Детонация* – это горение, возникающее в результате прохождения по веществу ударной волны, которая в этом случае называется детонационной волной.

Детонационная волна обладает более сложной структурой, чем ударная волна, распространяющаяся в инертной среде.

Движение ударной волны есть движение скачка уплотнения и перемещение самой среды. При перемещении ударной волны по инертной среде энергия ударной волны рассеивается и она затухает.

Движение детонационной волны связано с движением ударной волны, зоны химической реакции и конечных продуктов химической реакции.

Химическая реакция при детонации протекает в узкой зоне как и при обычном горении.

Примерный характер распределения давления и плотности за фронтом детонационной волны и структура детонационной волны показаны на рис. 6.5.

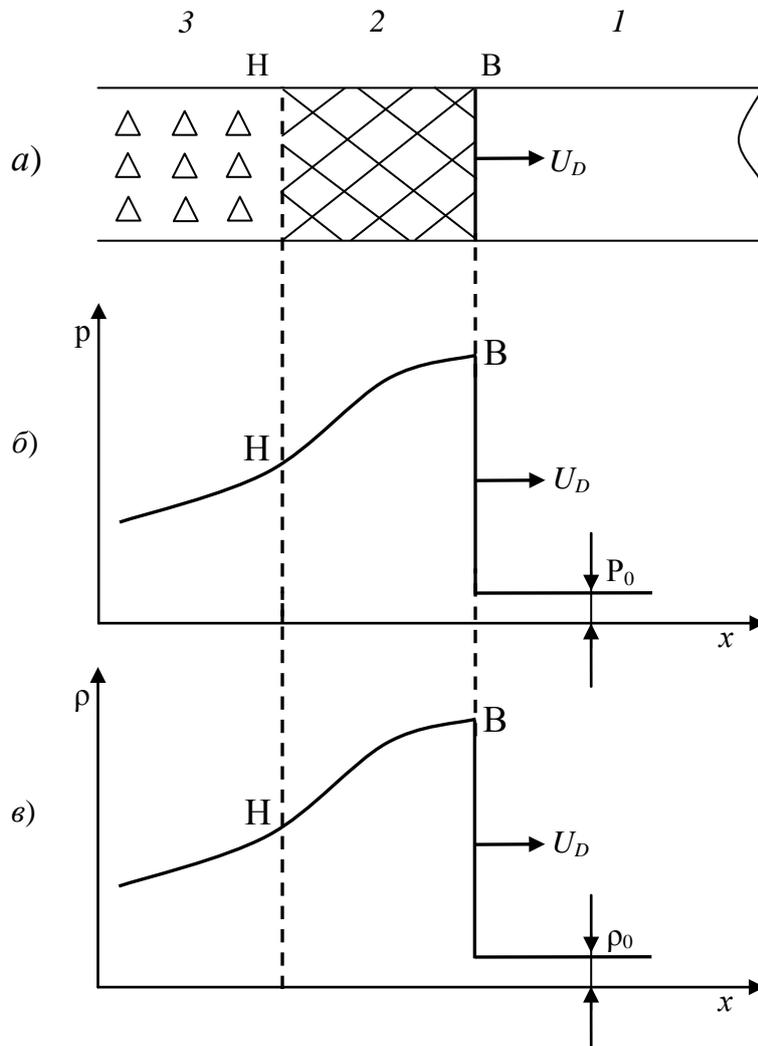


Рис. 6.5. Структура детонационной волны (а),  
 распределение давления (б) и плотности (в) в детонационной волне:  
 1 – исходное вещество; 2 – детонационная волна (зона химической реакции);  
 3 – зона продуктов сгорания;  
 → направление движения детонационной волны ( $U_D$ )

Исходное вещество с параметрами  $P_0$ ,  $\rho_0$ ,  $T_0$  отделено от зоны химической реакции фронтом ударной волны (В-В). Фронт детонационной волны движется со скоростью ( $U_D$ ) большей, чем скорость звука в исходном веществе ( $U^*$ ). Слева за фронтом находится зона химической реакции, она

отделена от поверхности продуктов сгорания поверхностью (Н-Н), которая носит название – поверхности Чепмена-Жуге. В зоне детонационной волны имеем:

$$P_{з.х.р.} > P_0; \rho_{з.х.р.} > \rho_0; T_{з.х.р.} > T_0, U_{з.х.р.}^* > U^*,$$

где  $P_{з.х.р.}$ ,  $\rho_{з.х.р.}$ ,  $T_{з.х.р.}$ ,  $U_{з.х.р.}^*$  – соответственно давление, плотность, температура и скорость звука в зоне химической реакции.

При давлении во фронте ударной волны больше некоторой величины, в результате сжатия происходит разогрев вещества до температуры воспламенения. Вследствие подъема температуры в сжатом веществе начинается интенсивная химическая реакция, что приводит к дальнейшему увеличению температуры и давления.

Энергия, которая выделялась в результате химической реакции, поддерживает постоянство детонационного процесса в целом.

Анализируя детонационный процесс, необходимо отметить, что между обычным горением и детонацией существуют глубокие качественные различия. Скорость обычного горения всегда меньше, а скорость детонации всегда больше, чем скорость звука в исходном веществе.

Резкое отличие в скоростях горения и детонации объясняется различием в механизме передачи энергии от прореагировавшего к непрореагировавшим слоям вещества. При обычном горении передача энергии из зоны горения исходному веществу происходит за счет теплопроводности и диффузии. При детонации энергия из зоны химической реакции передается исходному веществу посредством ударной волны. Передача энергии ударной волной происходит значительно быстрее, чем теплопроводностью или диффузией, так как скорость ударной волны больше скорости звука.

Также необходимо отметить, что скорость детонации не зависит от внешних условий (давление, температура), если только они не влияют на физическое состояние исходного вещества – плотность, вязкость, структуру и пр. Параметры обычного горения, как известно, зависят от внешних условий.

Скорость химической реакции в зоне детонации значительно выше, чем в зоне горения вследствие высокого давления (от нескольких десятков до сотен тысяч атмосфер) и температуры порядка 3000 К.

### **6.5.2. Переход горения в детонацию в парогазовых смесях**

Исследования в области горения предварительно перемешанных парогазовых смесей и явления детонации позволили установить механизм перехода горения в детонацию. Рассмотрим механизм перехода горения в

детонацию (ПГД) при горении смесей в трубах.

Как было установлено в предыдущей главе, горение предварительно перемешанных смесей есть ускоряющееся автотурбулентное горение. Вследствие того, что при горении в трубах пламя перемещается с ускорением, продукты горения тоже расширяются с некоторым ускорением. Такое расширение продуктов горения сопровождается распространением ударных волн по исходной горючей смеси (поз. 2, рис. 6.6).

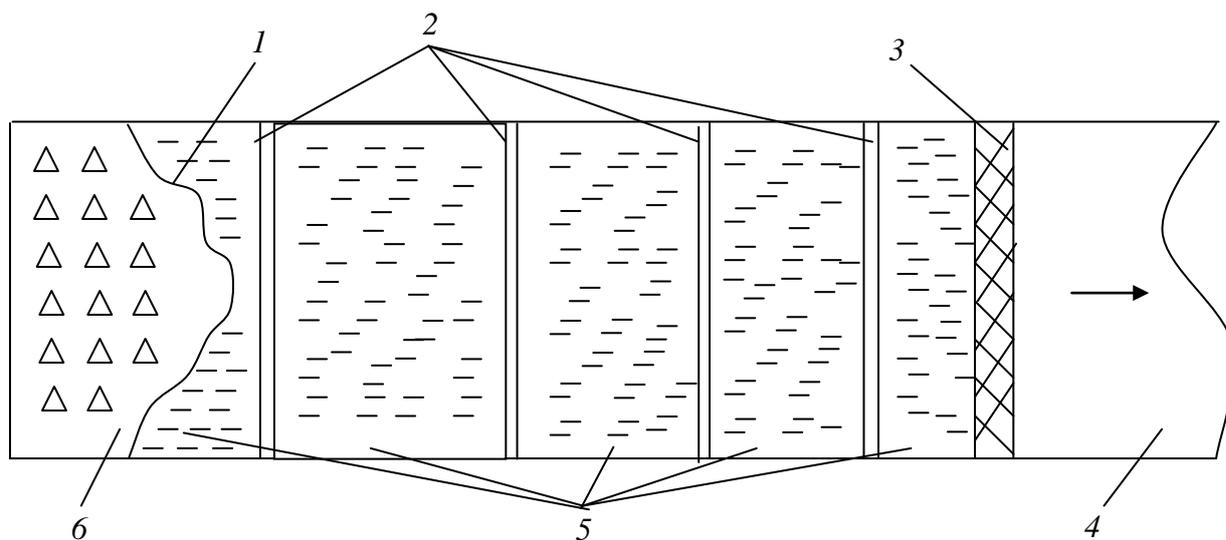


Рис. 6.6. Схема распространения ударных волн при ускоряющемся горении и возникновении детонации:

- 1 – фронт пламени; 2 – волны сжатия (ударные волны);
- 3 – место слияния волн сжатия и возникновения детонационной волны;
- 4 – исходная горючая смесь; 5 – зона, где имело место разогрева горючей смеси ударными волнами; 6 – продукты горения;
- направление распространения горения и детонации

Ударные волны, распространяясь по горючей смеси, сжимают ее. Результатом сжатия является разогрев и повышение температуры горючей смеси (рис. 6.6, поз. 5) В связи с этим последовательно распространяющиеся ударные волны двигаются по смеси все с более высокой температурой. Ударные волны распространяются тем быстрее, чем выше температура среды.

Отсюда следует, что последующие ударные волны двигаются со скоростью большей, чем предыдущие, и соответственно догоняют друг друга. На некотором расстоянии перед фронтом пламени ударные волны догоняют друг друга и соединяются в одну мощную ударную волну. Возникновение такой ударной волны приводит к сильному сжатию и разогреву исходной горючей смеси. Когда температура в ударной волне станет достаточно высокой, то в зоне сжатия начнется быстрая химическая реакция, возникнет новый устойчивый режим распространения химической реакции

– детонация (поз. 3, рис. 6.6).

Описанный механизм перехода горения газов в детонацию объясняет результаты опытов, согласно которым возникновение детонационной волны происходит на некотором расстоянии перед фронтом пламени, т. е. раньше, чем пламя подойдет к этой точке (рис. 6.6).

Одной из характеристик, которая определяет склонность перехода горения в детонацию, служит величина преддетонационного участка. Преддетонационный участок – это расстояние от источника зажигания до места, где возникает детонация. Обычно длину преддетонационного участка приводят в безразмерном виде:  $l^*/d^*$ , где  $l^*$  – расстояние от места воспламенения до места возникновения детонации;  $d^*$  – диаметр трубы. Опыт с шероховатыми трубами показывает, что возникновение детонации не является исключением на расстоянии  $l^*/d^* = 2 \div 4$ . Отсюда следует, если коридор или подземная выработка имеет условный диаметр 2 метра, то переход горения в детонацию можно ожидать на расстоянии 4-8 метров от эпицентра воспламенения.

Размер преддетонационного участка зависит от ряда факторов. Так, при увеличении начального давления преддетонационный участок сокращается. С увеличением диаметра трубки возникновение детонации затрудняется. Также влияет и повышение начальной температуры. При объяснении этого явления следует иметь в виду, что повышение температуры при постоянном давлении означает уменьшение плотности газа, т. е. уменьшение концентраций реагентов. Шероховатость стенок трубки сильно сокращает преддетонационный участок и расширяет концентрационные пределы перехода горения в детонацию. Разбавление смеси инертными газами или большой избыток одного из компонентов увеличивают преддетонационный участок. Зависимость величины преддетонационного участка от состава газовой смеси «ацетилен-кислород» (по данным Ле-Шателье) приведена в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Состав смеси	$C_2H_2+0,5O_2$	$C_2H_2+O_2$	$C_2H_2+6O_2$	$C_2H_2+10O_2$
Концентрация горючего в смеси, % об	66,6	50	14,29	9,09
Преддетонационный участок, см	100	5	15	80

Отметим, что при определенных условиях возможен не только описанный выше переход горения в детонацию, но и обратный процесс – переход детонации в горение.

При горении облаков из предварительно перемешанных парогазовых смесей переход горения в детонацию в эксперименте наблюдался лишь для смесей: горючее-кислород. Для смесей: горючее-воздух получить в эксперименте переход горения в детонацию в облаке не удалось. Однако резуль-

таты теоретических исследований показывают, что переход горения в детонацию смеси «горючее-воздух» в облаке: можно ожидать при размере облаков: для водорода и ацетилену 70–80 м, для этилена 600–700 м, пропана 3000–3500 м, метана 5000 м. О возможности перехода горения в детонацию в облаках при условии, когда автотурбулизация горения усиливается местными препятствиями, свидетельствуют данные по развитию техногенных катастроф, приведенные в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Дата	Место аварии	Горючее вещество	Масса горючего вещества, т	Размер облака, тыс. м <sup>3</sup>	Задержка воспламенения, мин	Трогильный эквивалент	Режим горения
28.07.1948	Людвичсхафен, Германия	Диметиловый эфир	30,4	До 250	1-15	20-60	Горение-взрыв
09.12.1970	Порт-Хадсон, США	Пропан	60	30-70	20	45-64	Горение-детонация
01.06.1974	Фликсборо, Англия	Циклогексан	40	4000	2	32	Горение-взрыв
19.06.1974	Декейго, США	Изобутан	69	–	8-10	200-400	Горение-детонация
03.06.1989	Башкирия, СССР	ШФЛУ*	–	46000	–	200-300	Горение

*Примечание.* ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов.

Из данных, приведенных в табл. 6.3, видно, что при размере облаков смеси в несколько тысяч кубических метров, комиссиями, расследовавшими аварии, были установлены признаки перехода горения в детонацию.

### 6.5.3. Основные характеристики детонации газов

После открытия явления перехода горения в детонацию были исследованы основные характеристики детонации газов. В табл. 6.4 приведены значения давления ( $P_D$ ), температуры ( $T_D$ ) в детонационной волне и скорость детонации ( $U_D$ ) различных газоздушных смесей. Там же для сравнения приводятся нормальная скорость распространения пламени ( $U_H$ ) и температура в пламени ( $T_T$ ).

Таблица 6.4

Горючее вещество	$P_D$ , Мпа	$T_D$ , К	$T_T$ , К	$U_D$ , м/с	$U_H$ , м/с
Водород	1,584	2951	2400	1968	2,7

Метан	1,742	2784	2230	1802	0,37
Ацетилен	1,94	3114	2610	1864	1,35

Были выполнены исследования, устанавливающие зависимость скорости детонации от соотношения компонентов газовой смеси, наличия инертных и катализирующих примесей. Установлено, что данные факторы влияют на скорость детонации так же, как и на нормальную скорость горения. В табл. 6.5 приведены данные, характеризующие влияние соотношения компонентов и инертных примесей на скорость детонации.

Таблица 6.5

Состав смеси	$D$ , м/с
$H_2 + 0,5 O_2$	2819
$H_2 + 0,5 O_2 + 1,88 N_2$ ( $H_2$ +воздух)	1968
$H_2 + 0,5 O_2 + 2,5 N_2$	1822
$H_2 + 0,5 O_2 + 2,5 Ar$	1700

Для детонационных процессов характерны также концентрационные пределы детонации. В табл. 6.6 приведены для некоторых газовых смесей концентрационные пределы детонации (КПД). Там же для сравнения приведены концентрационные пределы распространения пламени (КПР).

Таблица 6.6

Смесь	КПД, % об.	КПР, % об.
$H_2 + \text{воздух}$	18,3-59	4-74
$C_2H_2 + \text{воздух}$	4,2-50	2,5-80
$C_4H_{10}O$ (эфир) + воздух	2,8-4,5	1,7-27
$CO + O_2$	38-90	16,7-93,5

Анализ концентрационных пределов детонации и распространения пламени показывает, что концентрационные пределы распространения пламени шире, чем концентрационные пределы детонации.

При таких соотношениях интервалов концентрационных пределов распространения пламени и детонации для обеспечения пожаро-взрывобезопасности производств достаточно разработка технологических и конструктивных решений, исключающих возникновение концентрации горючего вещества, когда возможно его воспламенение и устойчивое горение.

В заключение, основываясь на выше рассмотренных данных, отметим: при горении в режиме детонации тепло от слоя к слою вещества передается за счет распространения по веществу ударной волны, в то время как при других режимах горения – за счет теплопроводности и диффузии.

## Глава 8

# ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ – ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ

### 8.1. ПОНЯТИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ

Основной задачей органов государственной противопожарной службы является обеспечение пожаровзрывобезопасности во всех сферах человеческой деятельности. Большинство окружающих предметов являются пожароопасными.

Что же такое пожаровзрывоопасность?

Согласно существующим представлениям под пожаровзрывоопасностью понимают способность, заложенную в веществе или материале, их состоянии, процессе (технологическом), к возникновению и распространению кинетического (взрыв) или диффузионного (пожар) горения.

Проанализируем данное определение.

1. Пожаровзрывоопасность – это способность к пожару и взрыву.

При этом пожар – это диффузионный режим горения.

К взрыву может привести только кинетическое горение, т.е. горение предварительно перемешанных смесей горючего и окислителя. Это относится и к взрывчатым веществам и порохам, в которых горючее и окислитель или образуют одну молекулу (нитроглицерин –  $C_3H_5(ONO)_3$ ), или перемешаны в высокодисперсном состоянии – смесевое твердое ракетное топливо, черный порох и др.

2. Пожаровзрывоопасность зависит от:

- веществ и материалов. Например, бензин более опасен, чем битум;
- состояния вещества и материала. Например, древесина в виде стружки более опасна, чем древесина в виде бруса;

- технологического или иного процесса. Например, сушка табачного листа в искусственной сушилке более опасна, чем на воздухе под навесом.

Как оценить степень пожаровзрывоопасности?

Понятно, что достоверная оценка пожаровзрывоопасности является экономически значимой: ее недооценка повышает риск возникновения пожара и, следовательно, может привести к материальным потерям. И, наоборот, переоценка пожарной опасности приведет к необоснованным затратам на проведение мероприятий по предотвращению и тушению маловероятного пожара.

Единого количественного критерия такой оценки до настоящего времени не выработано.

Для оценки пожарной опасности предложен целый ряд показателей. Большинство из них были рассмотрены в соответствующих разделах данного курса. Кратко еще раз остановимся на некоторых из них.

### *1. Концентрационные пределы распространения пламени для горючих газов и паров*

Нижний концентрационный предел распространения пламени (предел воспламенения  $\varphi_n$  – это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой (выраженная в процентах или в  $\text{г}\cdot\text{м}^3$ ), с уменьшением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

Верхний концентрационный предел распространения пламени  $\varphi_v$  – это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой, с увеличением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

### *2. Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора*

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора – это такая объемная доля флегматизатора в смеси с горючим и окислительной средой, при которой смесь становится не способной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислительной среды.

### *3. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода*

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) – это такая объемная доля кислорода в смеси горючего с окислительной средой и флегматизатором (выраженная в процентах), которая соответствует составу смеси в экстремальной точке области воспламенения, т.е. в точке на кривой флегматизации, отвечающей минимальной флегматизирующей концентрации.

### *4. Максимальная нормальная скорость горения*

Максимальная нормальная скорость горения – это максимальная линейная скорость распространения фронта пламени по газовым смесям в направлении по нормали к фронту пламени.

### *5. Нижний концентрационный предел распространения пламени для аэрозвесей твердых веществ*

Нижний концентрационный предел распространения пламени для аэрозвесей твердых горючих веществ – это такое количество горючего вещества, выраженное в граммах и отнесенное к  $1 \text{ м}^3$  исходной смеси горючего с окислительной средой, при уменьшении которого смесь становится не способной к распространению пламени.

### *6. Минимальная энергия зажигания*

Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способного воспламенить наиболее легко воспламеняющуюся смесь газа, пара или пыли с воздухом.

### *7. Температура самовоспламенения*

Температура самовоспламенения – это самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся пламенным горением.

### *8. Температурные пределы распространения пламени*

Температурные пределы распространения пламени – это значения температур вещества, при которых его насыщенные пары образуют в окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) или верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

### *9. Температура вспышки*

Температура вспышки  $t_{всп}$  – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого диффузионного горения.

### *10. Температура воспламенения*

Температура воспламенения  $t_{восп}$  – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое диффузионное горение.

Зная количественные значения показателей пожарной опасности, можно целенаправленно обеспечивать параметры технологического процесса, исключая возникновение и распространение горения веществ и материалов, находящихся в том или другом состоянии. Или, наоборот, подбирать вещества и материалы, их состояние для безопасного применения (эксплуатации) в конкретных условиях. Кратко рассмотрим несколько примеров.

Парогазовоздушная смесь пожаровзрывобезопасна, если концентрация горючего в ней ниже НКПР и выше ВКПР, т.е.

$$\varphi_{\text{н}} > \varphi_{\text{г}} > \varphi_{\text{в}},$$

где  $\varphi_{\text{г}}$  – концентрация газов, паров в воздухе, % об.;

$\varphi_{\text{н}}$  и  $\varphi_{\text{в}}$  – соответственно нижний и верхний концентрационные пределы газов, паров, % об.

Парогазовоздушная смесь любого состава не воспламенится от источника зажигания, если концентрация в ней флегматизатора ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) выше минимальной флегматизирующей концентрации (МФК). Соответственно содержание кислорода в этой смеси будет ниже минимального взрывоопасного содержания (МВСК).

Горючий газ в воздухе не воспламенится при отсутствии высокоэнергетического источника, если его температура ниже температуры самовоспламенения.

Горючая жидкость не воспламенится от источника зажигания кратковременного действия, если ее температура ниже НТПР или выше ВТПР для закрытой емкости.

Приводить примеры можно сколько угодно много.

Принцип обеспечения пожарной безопасности состоит в том, чтобы целенаправленно согласовывать условия применения веществ и материалов с их пожаровзрывобезопасными характеристиками.

## 8.2. ПРЕДЕЛЫ ПРИ ГОРЕНИИ

Обращает на себя особое внимание, что подавляющее большинство показателей пожарной опасности являются предельными параметрами при горении, переход за которые теоретически исключает воспламенение и горение.

И это закономерно, так как в основе пожаровзрывоопасности лежит процесс горения. При рассмотрении темы, посвященной концентрационным пределам, отмечалось, что отличительной особенностью химической реакции горения является ее высокая скорость и, следовательно, должна существовать некоторая предельная скорость химической реакции, ниже которой горения быть не может. В частности, эта предельно минимальная скорость достигается, когда концентрация горючего в окислителе соответствует НКПР или ВКПР (рис. 8.1).

Соответствующие тепловые теории в более или менее явном виде объясняют, что при температурах самовоспламенения и зажигания, при минимальной энергии зажигания достигаются предельные скорости химических реакций горючего с окислителем, и система воспламеняется.

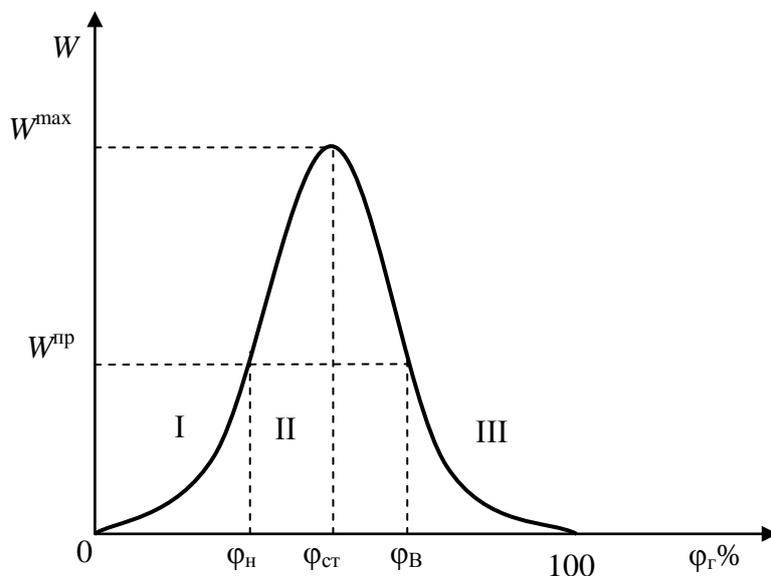


Рис. 8.1. Зависимость скорости химической реакции от соотношения реагирующих компонентов

Установлены критические условия этого перехода:

- для самовоспламенения:  $q_+ = q_-$ ,  $\frac{dq_+}{dT} = \frac{dq_-}{dT}$ ;

- для вынужденного воспламенения нагретым телом:  $\left(\frac{dT}{dX}\right)_{x \rightarrow 0} = 0$ ;

- для зажигания электрической искрой:  $\tau_{\text{охл}} = \tau_{\text{хр}}$ .

Температуры парогазовых смесей, отвечающие первым двум условиям, называются соответственно температурами самовоспламенения и зажигания. Энергия электрической искры, отвечающая третьему условию – минимальной энергией зажигания.

Указанные температуры и энергия источника зажигания являются предельными параметрами возникновения горения и одновременно показателями пожарной опасности веществ и материалов.

### 8.3. ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Скорость химической реакции зависит от температуры, при которой она протекает (закон Аррениуса). В случае горения такой температурой является температура горения – максимальная температура зоны химической реакции.

Температура горения определяется соотношением горючего и окислителя.

Действительно из уравнения теплового баланса:

$$Q_H = \sum C_{pi} n_{пгi} (T_\Gamma^o - T_o) \quad (8.1)$$

следует, что

$$T_\Gamma^o = T_o + \frac{Q_H}{\sum C_{pi} n_{пгi}}. \quad (8.2)$$

Для стехиометрической концентрации:

$$\sum n^{00} = n_{\text{пр}}^0, \quad (8.3)$$

для нижнего концентрационного предела:

$$\sum n_{\text{пр}i} = n_{\text{пр}}^0 + \Delta V_{\text{в}}. \quad (8.4)$$

Для верхнего предела:

$$\sum n_{\text{пр}i} = n_{\text{пр}}^0 + \Delta V_{\text{г}}, \quad (8.5)$$

где  $Q_{\text{н}}$  – низшая теплота сгорания, кДж/моль;

$C_{\text{р}i}$  – теплоемкость  $i$ -го продукта горения,  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;

$T_{\text{г}}^0$  – адиабатическая температура горения, К;

$T_0$  – начальная температура, К;

$n_{\text{пр}i}$  – объем  $i$ -того продукта горения, кмоль/кмоль;

$n_{\text{пр}}^0$  – теоретический объем продуктов горения, кмоль/кмоль;

$\Delta V_{\text{в}}$  – избыток воздуха в продуктах горения, кмоль/кмоль;

$\Delta V_{\text{г}}$  – избыток горючего в продуктах горения, кмоль/кмоль.

При изменении концентрации горючего от стехиометрической в сторону бедной или богатой смеси объем продуктов увеличивается ( $\Delta V_{\text{в}}$  или  $\Delta V_{\text{г}}$ ) и, следовательно, температура горения, рассчитанная по формуле (8.2), снижается (рис. 8.2).

Из рис. 8.2 следует очень важный вывод: существует некоторая предельная (минимальная) температура горения, ниже которой процесс горения протекать не может. Эта предельная температура достигается, в частности, при горении смесей на нижнем и верхнем концентрационных пределах.

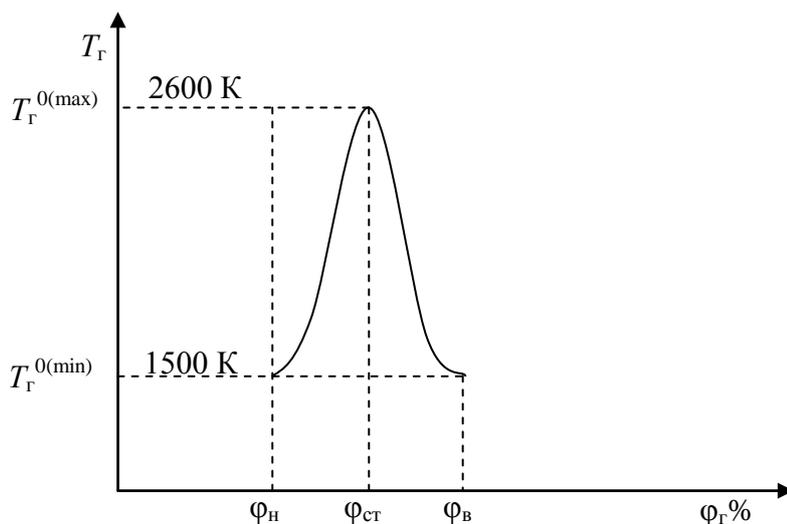


Рис. 8.2. Зависимость температуры горения от соотношения горючего и окислителя (воздуха)

Оценим ее значение для нижнего предела. (Для ВКПР расчет значительно усложнится, так как при недостатке окислителя горючее окисляется с образованием продуктов неполного горения).

Для НКПР:

$$\alpha_H = \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o}, \quad (8.6)$$

$$\Delta V_B = n_B^o \left( \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o} - 1 \right), \quad (8.7)$$

где  $\alpha_H$  – коэффициент избытка воздуха на нижнем пределе;

$\varphi_H$  – нижний концентрационный предел, % об.;

$n_B^o$  – теоретический объем воздуха, кмоль/кмоль.

Из формулы (8.2) с учетом выражений (8.4) и (8.7) получим

$$T_r^{o(\min)} = T_o + \frac{Q_H}{\sum C_{pi} n_{pi}^o + C_{pB} n_B^o \left( \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o} - 1 \right)}. \quad (8.8)$$

При горении часть тепла теряется в основном за счет излучения пламени и химического недожога в результате образования продуктов неполного горения (окись углерода, сажа и др.). Теплотери составляют 20 ÷ 40 % от низшей теплоты сгорания.

Действительную температуру горения оцениваем по соотношению (8.9):

$$T_r = T_o + \frac{Q_H (1\eta)}{\sum C_{pi} n_{pi}^o} \quad (8.9)$$

При расчете действительной температуры горения принимали, что потери тепла составляют 30 % от низшей теплоты сгорания ( $\eta = 0,3$ ).

В табл. 8.1 представлены результаты расчета температуры горения для различных веществ.

Таблица 8.1

№ п/п	Вещество	Агрегатное состояние	НКПР, % об.	Низшая теплота сгорания, кДж/моль	Температура горения, °С			
					на нижнем пределе		стехиометрической смеси	
					адиабатич., $\eta = 0$	действит., $\eta = 0,3$	адиабатич., $\eta = 0$	действит., $\eta = 0,3$
1	Бутан	Газ	1,8	657	1390	980	2290	1620
2	Ацетон	Жидкость	2,7	1821,4	1420	1005	2370	1650
3	Полиэтилен	Твердое	$40 \cdot 10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	47000 кДж/кг	1230	870	2320	1630

Значения теплоемкости продуктов горения принимают при температуре 1500 К:

$$C_{PCO_2} = 0,05085 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{PH_2O} = 0,03517 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{PN_2} = 0,03111 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}.$$

Из таблицы следует, что расчетные значения адиабатической температуры горения на нижнем концентрационном пределе независимо от агрегатного состояния веществ равны  $1200 \div 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1500 \div 1600 \text{ К}$ ). Действительные температуры горения при этом составляют  $\sim 900 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

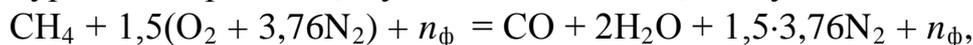
Стехиометрические смеси этих веществ в воздухе сгорают со значительно более высокими температурами: адиабатическая –  $\sim 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ , действительная –  $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В разделе, посвященном концентрационным пределам распространения пламени, отмечалось, что температура горения смесей, содержащих минимальную флегматизирующую концентрацию нейтральных газов или химически активных ингибиторов, составляет минимально возможную ( $\sim 1500 \text{ К}$ ). Эти смеси являются предельными по горению.

Оценим адиабатическую температуру горения предельной по горению метановоздушной смеси, разбавленной диоксидом углерода. Согласно справочным данным минимальная флегматизирующая концентрация  $\text{CO}_2$  для этой смеси составляет 24 %.

Как уже отмечалось ранее смесь в точке флегматизации является стехиометрической при окислении углерода до  $\text{CO}$ , а водорода до  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из уравнения реакции, с учетом сказанного, следует



где  $n_{\text{ф}}$  – количество кмоль диоксида углерода в точке флегматизации.

Из уравнения материального баланса:

$$n_{\text{г}} + n_{\text{O}_2} \cdot 4,76 + n_{\text{ф}} = 100;$$

$$n_{\text{ф}} = 24.$$

Тогда количество молей флегматизатора, соответствующее МФК, равной 24 %, определим, решая данную пропорцию:

$$n_{\text{ф}} = \frac{24(n_{\text{г}} + n_{\text{O}_2} \cdot 4,76)}{100 - 24} = \frac{24(1 + 1,5 \cdot 4,76)}{76} = 2,57.$$

Низшую теплоту сгорания этой смеси определим по закону Гесса:

$$Q_{\text{н}} = 112,7 \cdot 1 + 242,2 \cdot 2 - 75 \cdot 1 = 522,1 \text{ кДж/моль}.$$

Адиабатическую температуру горения предельной смеси оценим по формуле (8.2):

$$T_{\text{г}}^{0(\text{min})} = 20 + \frac{522,1}{10^{-3}(50,85 \cdot 1 + 35,17 \cdot 2 + 31,11 \cdot 1,5 \cdot 3,76 + 50,85 \cdot 2,57)} = 1220 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Видно, что адиабатическая температура горения этой смеси находится на уровне предельной.

В заключение следует особо подчеркнуть, что как все огнетушащие вещества, так и способы тушения без применения огнетушащих средств (например, огнепреградители) прекращают горение, снижая температуру в зоне химической реакции до минимального значения температуры горения (температуры потухания). Это происходит в результате непосредственного охлаждения пламени (повышение скорости теплоотдачи) и/или снижения скорости тепловыделения в зоне химической реакции. Этот очень важный при подготовке инженеров ГПС раздел будет подробно изучаться в дисциплине «Физико-химические основы развития и тушения пожаров».

## Глава 7

### ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНИЕ

#### 7.1. СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

Горение в диффузионном режиме протекает при раздельном поступлении в зону химической реакции (зона пламени) горючего и окислителя. В результате их взаимной диффузии создается газоздушная смесь и, если концентрация горючего в ней находится в области воспламенения – от верхнего до нижнего пределов распространения пламени, такая смесь способна к горению.

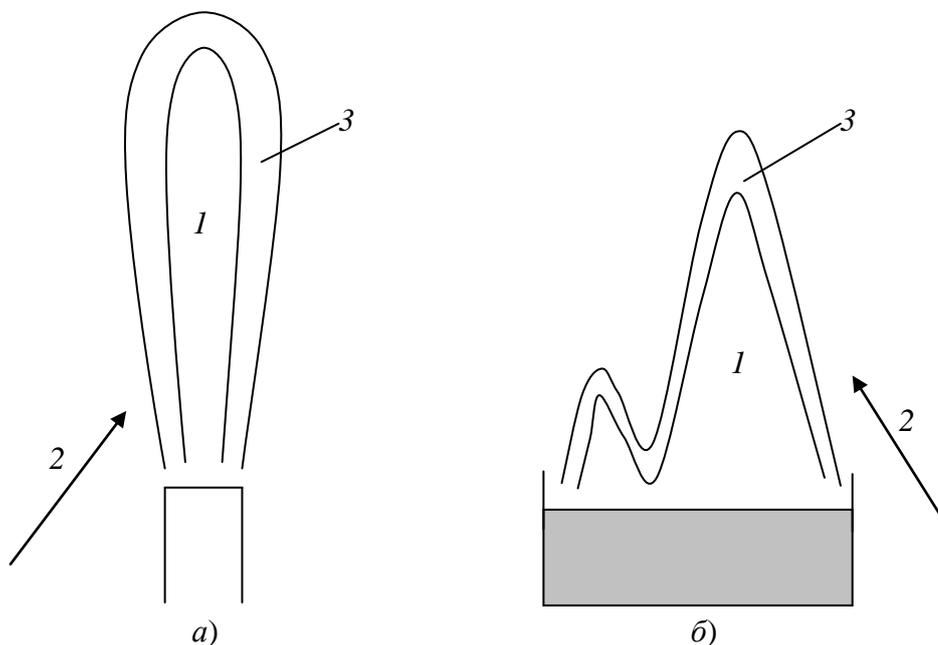


Рис. 7.1. Схема диффузионного горения газа (а) и жидкости (б).  
1 – область горючего; 2 – область окислителя; 3 – зона химической реакции

При температуре пламени, которая не может быть ниже  $900 \div 1000$  °С, скорость химической реакции значительно выше, чем скорость диффузии молекул горючего и окислителя, т. е. скорости образования горючей газозвушной смеси. Поэтому скорость диффузионного горения определяется скоростью диффузии, как самой медленной стадией. При кинетическом режиме горения горючее и окислитель образуют горючую смесь при низкой температуре до поступления в зону пламени, когда скорость химического взаимодействия ничтожно мала. В этом случае скорость горения определяется скоростью химической реакции (кинетикой).

По данным Вольфгарда и Гейдона скорость тепловыделения метанокислородного пламени в диффузионном режиме составляет  $\sim 42$  мвт/м<sup>3</sup>, а в

кинетическом режиме  $17 \cdot 10^5$  мвт/м<sup>3</sup>. Таким образом, скорость тепловыделения одной и той же смеси, которая пропорциональна скорости горения, различаются более чем в  $4 \cdot 10^4$  раза в зависимости от режима горения.

На рис. 7.2 представлена структура диффузионного пламени, под которой понимают изменение по высоте пламени концентрации реагирующих компонентов (1), температуры (2) и скорости химической реакции (3).

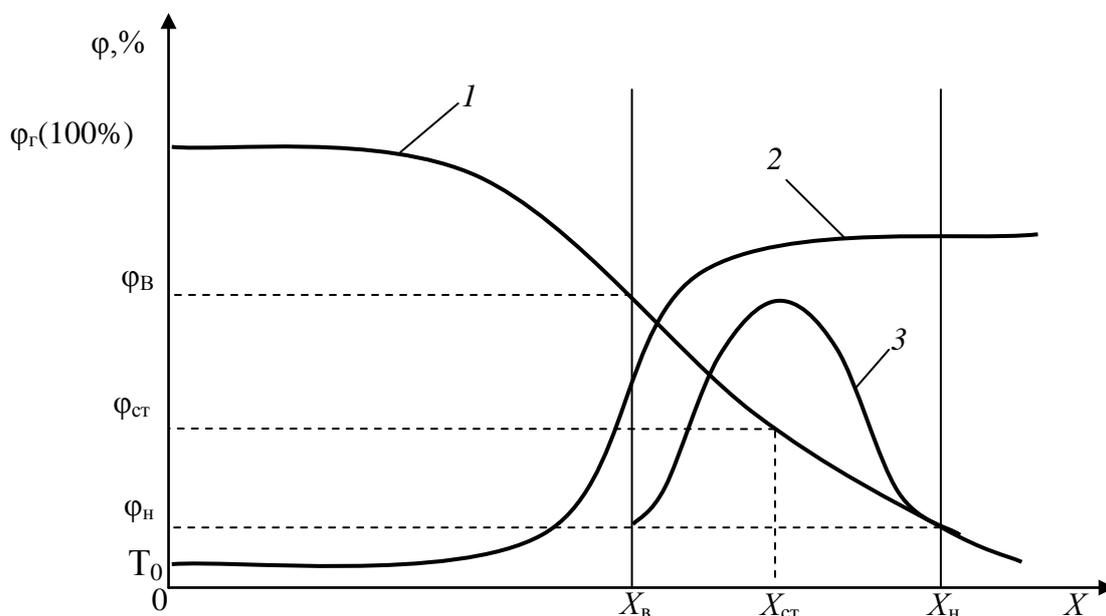


Рис. 7.2. Структура ламинарного диффузионного пламени

Вследствие диффузионных процессов концентрация горючего снижается со 100 % и на некотором расстоянии от среза горелки ( $X_в$ ) достигнет верхнего концентрационного предела ( $\phi_в$ ), (кривая 1). С этого момента станет возможной реакция горения, протекающая с минимальной скоростью. Из-за избытка горючего в этой области зоны пламени образуются продукты неполного горения (CO, C и т. п.). Температура повышается от начальной ( $T_0$ ) до минимально возможной температуры горения ( $\sim 900$  °C), (кривая 2). Образование в этой области углерода обуславливает ярко-желтое свечение диффузионного пламени. По мере расходования компонентов и вследствие диффузии окислителя концентрация горючего снижается до нижнего предела ( $\phi_н$ ). По мере изменения концентрации горючего от верхнего до нижнего пределов создается зона химической реакции диффузионного пламени. Толщина этой зоны:  $\delta_д = X_в - X_н$  составляет от нескольких миллиметров до сантиметра. Скорость химической реакции в этой зоне (кривая 3) не постоянна и достигает максимума при стехиометрическом соотношении горючего и окислителя.

## 7.2. Горение газов. Высота диффузионного пламени

Количественным параметром скорости кинетического горения, как известно, является нормальная скорость распространения пламени ( $U_n$ ). В соответствии с тепловой теорией она пропорциональна скорости химической реакции в зоне пламени:

$$U_n \sim \sqrt{W_{x,p}}.$$

Для диффузионного режима горения этот параметр неприемлем прежде всего потому, что скорость диффузионного горения определяется не скоростью химической реакции, а интенсивностью смесеобразования молекул горючего и окислителя.

Для характеристики диффузионного горения в настоящее время используется понятие высоты факела пламени ( $H_{пл}$ ). Высота факела пламени пропорциональна расходу горючего и обратно пропорциональна коэффициенту взаимной диффузии горючего и окислителя, т. е.:

$$H_{пл} \approx \frac{V}{D} \approx \frac{\pi v R^2}{D}, \quad (7.1)$$

где  $V$  – объемный расход горючего, м<sup>3</sup>/с;

$v$  – скорость истечения горючего, м/с;

$R$  – радиус струи горючего, м;

$D$  – коэффициент диффузии горючего, м<sup>2</sup>/с.

Из выражения (7.1) следует, что отношение секундного расхода топлива к высоте факела пламени пропорционально коэффициенту диффузии

$$D \approx \frac{V}{H_{пл}}. \quad (7.2)$$

По данным Бурке и Шумана для ламинарного диффузионного режима горения при изменении расхода метана в воздухе от  $6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с до  $18 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с высота факела пламени повышается с  $8,6 \cdot 10^{-2}$  м до  $25,1 \cdot 10^{-2}$  м. Отношение (7.2) составляет  $7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Коэффициент диффузии метана в воздухе при температуре  $\sim 310$  К равен  $1,96 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. С увеличением температуры коэффициент диффузии возрастает. Эта зависимость может быть представлена в виде:

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (7.3)$$

где  $D$ ,  $D_0$  – коэффициенты диффузии соответственно при температурах  $T$  и  $T_0$ , м<sup>2</sup>/с;

$n$  – эмпирический коэффициент;  $n \approx 1,75$ .

Подставив в выражение (7.3) значение минимально возможной температуры горения ( $\sim 1200$  К), оценочное значение коэффициента диффузии

$$D = 1,96 \cdot 10^{-5} \left( \frac{1200}{300} \right)^{1,75} = 11,32 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Полученное значение коэффициента диффузии весьма близко к определенному по соотношению (7.2), которое составляет  $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Отмеченные выше закономерности справедливы для ламинарного горения, когда число Рейнольдса  $Re < 2300$ .

При истечении горючего газа со скоростью, когда число Рейнольдса превышает 2300, наступает турбулизация горения. Границы пламени становятся неустойчивыми, причем неустойчивость возникает у вершины пламени. По мере увеличения скорости истечения неустойчивость распространяется к срезу сопла. Схематично это представлено на рис. 7.3. Пунктирная кривая огибает нижнюю границу неустойчивого фронта пламени.

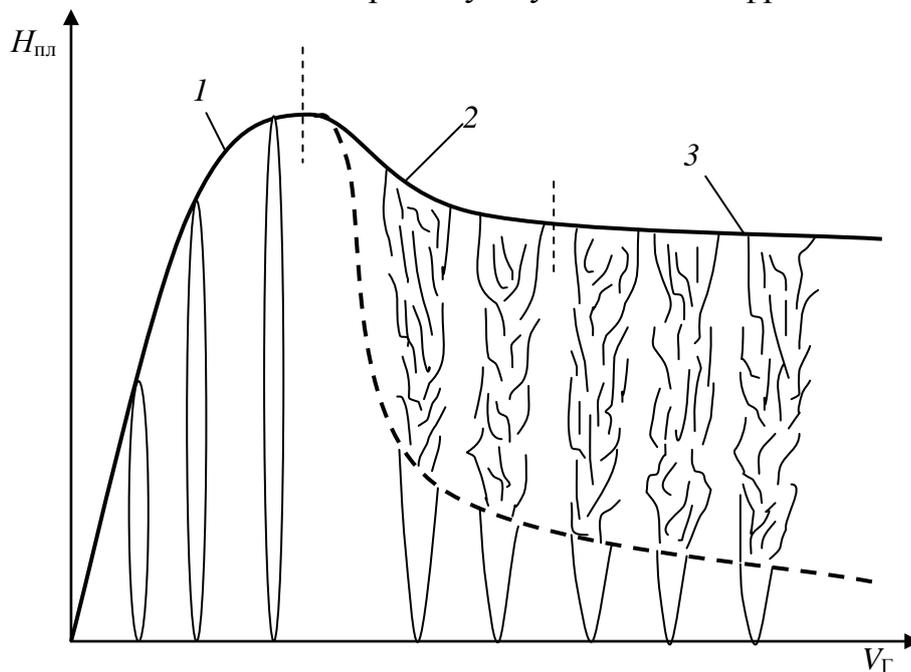


Рис. 7.3. Изменение высоты пламени от скорости истечения газа из горелки постоянного диаметра: 1 – ламинарный режим горения; 2 – переходный режим горения; 3 – турбулентный режим горения

Турбулентное движение характеризуется беспорядочным нерегулярным изменением величины и вектора скорости движения смешиваемых компонентов во времени в каждой точке потока.

Картина турбулентного движения в принципе аналогична молекулярному движению, где только вместо хаотического движения молекул происходит такое же движение макрочастиц – отдельных объемов газа, при этом сами эти объемы не являются устойчивыми в пространстве и во времени. Траектории объемов газа при развитой турбулентности весьма сложны, что приводит к его сильному перемешиванию, вследствие чего

интенсифицируется диффузионное горение. Турбулизация потока происходит по следующим причинам:

- при движении смеси, при котором число Рейнольдса больше 2300;
- от воздействия завихрителей и тел с плохо обтекаемой формой;
- от обратного воздействия процесса горения на характер движения смеси.

Изменяется при этом зависимость высоты факела пламени от секундного расхода струи газа.

Как следует из рис. 7.3 на участке переходного режима от ламинарного к турбулентному ( $2300 < Re < 10000$ ) высота факела даже снижается с увеличением расхода газа. На участке развитого турбулентного режима ( $Re > 10000$ ) высота пламени изменяется весьма незначительно. В учебном пособии «Физико-химические основы развития и тушения пожаров» приведена зависимость высоты факела пламени от дебита газового фонтана, определенного в млн.м<sup>3</sup>/сутки, т. е. фактически от его расхода

$$H_{пл} \approx 20 \sqrt{D_{\phi}}, \quad (7.4)$$

где  $D_{\phi}$  – дебит газового фонтана, млн.м<sup>3</sup>/сутки.

Перевод дебита в секундный расход ( $V$ , м<sup>3</sup>/с) проводится по соотношению:

$$V = \frac{D_{\phi} \cdot 10^6}{24 \cdot 3600} = 11,6 \cdot D_{\phi}, \quad (7.5)$$

По соотношению (7.4) на пожаре оценивают дебит газового фонтана по высоте факела пламени. В табл. 7.1 по соотношению (7.4) рассчитана высота факела пламени от дебита или секундного расхода и по соотношению (7.2) проведена оценка эффективного коэффициента диффузии в режиме турбулентного горения газа ( $D_T$ ).

Таблица 7.1

№ п/п	Расход газа		Расчетная высота факела пламени, м по (4)	Расчетное значение по (2) эффективного коэффициента турбулентной диффузии, $D_T$ , м <sup>2</sup> /с
	Дебит, $D$ , млн. м <sup>3</sup> /сут.	Секундный расход, $V$ , м <sup>3</sup> /с		
1	2	23,2	28	0,8
2	5	58,0	45	1,3
3	10	116	63	1,8

Из полученных результатов следует, что эффективный коэффициент турбулентной диффузии более чем в  $10^4$  раза выше, чем в режиме ламинарного горения, который составляет по оценкам, сделанным выше,  $7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. С ростом дебита фонтана в режиме турбулентного горения с 2 до 10 млн. м<sup>3</sup>/сутки коэффициент диффузии возрастает с 0,8 до 1,8 м<sup>2</sup>/с, т. е. более, чем в 2 раза.

### 7.3. ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Потребление жидкого топлива в мировом хозяйстве достигает гигантских масштабов и продолжает неуклонно расти.

Жидкое топливо превратилось в важнейшее стратегическое сырье, и это обстоятельство приводит к необходимости создания громадных его запасов. Обеспечение пожарной безопасности при добыче, транспортировке, переработке и хранении жидкого топлива является важнейшей задачей государственной противопожарной службы.

#### 7.3.1. Распространение пламени по поверхности жидкости

При воздействии тепловым источником на поверхность жидкости она прогревается. Интенсифицируется процесс ее испарения, и концентрация паров возрастает. При достижении температуры поверхности температуры вспышки, паровоздушная смесь способна к воспламенению от источника зажигания. При дальнейшем повышении температуры поверхностного слоя до температуры воспламенения и выше сгорание паровоздушной смеси над поверхностью переходит в диффузионное горение жидкости. Образовавшийся фронт горения распространяется по поверхности жидкости.

Количественным параметром этого процесса является линейная скорость  $U$ , м/с, распространения пламени – расстояние, пройденное фронтом пламени в единицу времени, т. е.

$$U_{л} = \frac{\Delta l}{\Delta \tau}. \quad (7.5, a)$$

Распространение пламени происходит под действием теплового потока, поступающего от зоны горения на поверхность перед ее фронтом за счет излучения, конвекции и теплопроводности. Происходит прогрев жидкости и при достижении температуры поверхностного слоя, равной температуре вспышки, а затем температуре воспламенения, происходит зажигание паровоздушной смеси от пламени и перемещение фронта горения.

В общем виде механизм распространения пламени можно сформулировать так: скорость распространения пламени по поверхности ГЖ определяется скоростью прогрева поверхностного слоя жидкости от начальной температуры до температуры воспламенения, т. е. скоростью образования горючей паровоздушной смеси под воздействием теплового потока от пламени.

Для примера проведем анализ влияния некоторых факторов на скорость распространения пламени по поверхности жидкости.

*Природа жидкости.* На скорость распространения пламени влияет теплота испарения жидкости, ее температура вспышки и интенсивность теплового потока от пламени.

Поскольку при диффузионном горении жидкостей температура пламени изменяется в относительно узких пределах, то основное влияние на

скорость распространения пламени оказывает температура вспышки и теплота испарения ГЖ. Чем выше их значения для той или другой жидкости, тем более длительное время необходимо, чтобы ее прогреть до образования горючей паровоздушной смеси, тем ниже будет скорость распространения пламени. С увеличением молекулярной массы вещества в пределах гомологического ряда снижается давление паров упругости, возрастает теплота испарения и температура вспышки и соответственно снижается скорость распространения пламени (рис. 7.4).

Увеличение начальной температуры жидкости повышает скорость распространения пламени, так как время, необходимое для прогрева жидкости до температуры вспышки перед зоной горения, сокращается (рис. 7.4). Когда начальная температура жидкости достигает температуры вспышки, скорость распространения пламени резко возрастает, так как над зеркалом заранее до горения образована смесь, которая способна гореть без воздействия теплового потока от пламени на поверхность жидкости. Начиная с температуры вспышки и выше, скорость распространения пламени по зеркалу жидкости будет по физическому смыслу представлять собой скорость распространения пламени по паровоздушной смеси в концентрационной области распространения пламени от НКПР до ВКПР.

Из рис. 7.4 следует, что скорость распространения пламени по этиловому спирту с наименьшей температурой вспышки  $13^{\circ}\text{C}$  наибольшая, а по изоамиловому спирту с температурой вспышки  $43^{\circ}\text{C}$  – наименьшая.

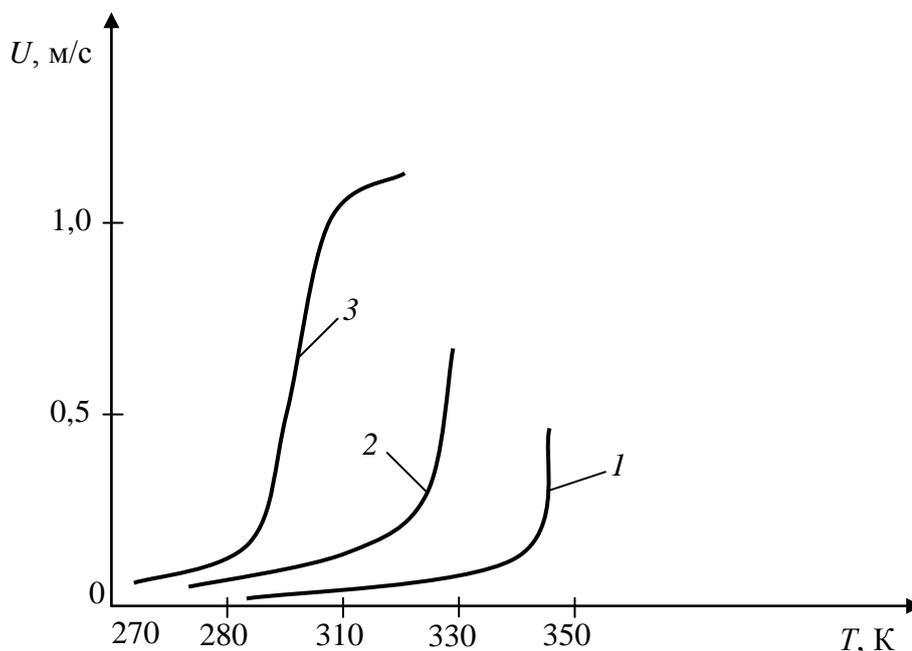


Рис. 7.4. Зависимость скорости распространения пламени от начальной температуры жидкости: 1 – изоамиловый спирт ( $t_{\text{вс}} = 43^{\circ}\text{C}$ ); 2 – бутиловый спирт ( $t_{\text{вс}} = 34^{\circ}\text{C}$ ); 3 – этиловый спирт ( $t_{\text{вс}} = 13^{\circ}\text{C}$ )

### 7.3.2. Выгорание жидкости

После воспламенения жидкости и распространения пламени по ее поверхности устанавливается диффузионный режим ее выгорания, который характеризуется удельной массовой ( $U_m$ ,  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ) и линейной ( $U_l$ ,  $\frac{\text{м}\cdot\text{с}^{-1}}{\text{с}}$ ) скоростями. Удельная массовая скорость – масса вещества ( $\Delta m$ ), выгорающего (испаряющегося) с единицы площади зеркала жидкости ( $S$ ) в единицу времени ( $\Delta\tau$ )

$$U_m = \frac{\Delta m}{\Delta\tau S}. \quad (7.6)$$

Линейная скорость выгорания ( $U_l$ ) – расстояние, на которое в результате горения перемещается уровень жидкости ( $\Delta H$ ) в единицу времени ( $\Delta\tau$ )

$$U_l = \frac{\Delta H}{\Delta\tau}. \quad (7.7)$$

Массовая и линейная скорости выгорания связаны друг с другом через плотность жидкости ( $\rho$ ):

$$U_m = U_l \rho \quad (7.8)$$

После воспламенения жидкости температура ее поверхности повышается от температуры воспламенения до температуры кипения и происходит формирование прогретого слоя. В этот период скорость выгорания жидкости повышается, возрастает высота факела пламени. После 5–10 мин горения наступает стабилизация процесса: скорость выгорания и размеры пламени не меняются.

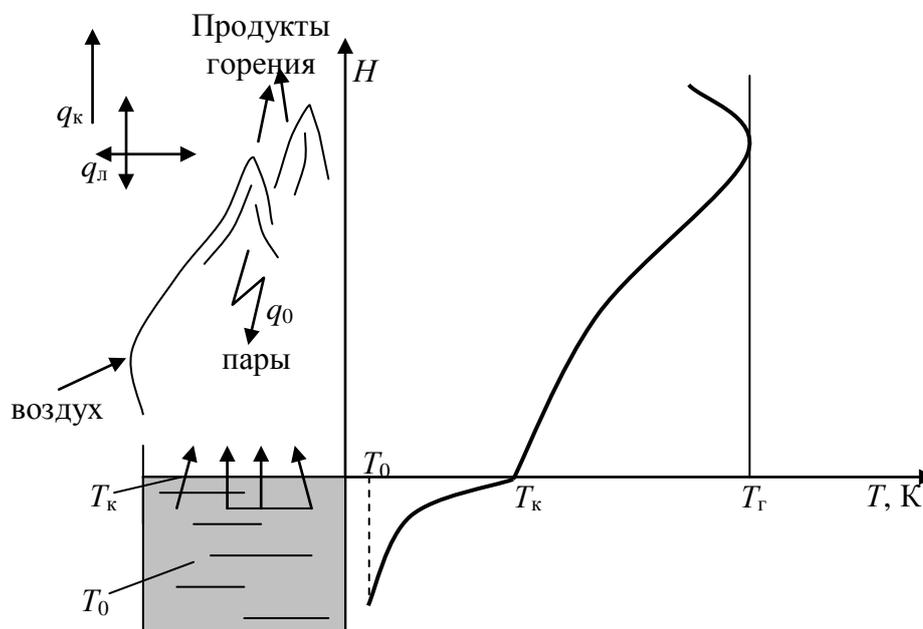


Рис. 7.5. Распределение температуры (поле температур) при горении жидкости:  $T_0$  – начальная температура;  $T_k$  – температура кипения;  $T_r$  – температура горения;  $q_k$  и  $q_l$  – соответственно конвективный и лучистый тепловые потоки;  $q_0$  – тепловой поток, поступающий на поверхность жидкости от зоны пламени

Высота и форма пламени при диффузионном горении жидкости и газа подчиняется одним и тем же закономерностям, поскольку в обоих случаях процесс горения определяется взаимной диффузией горючего и окислителя. Однако если при диффузионном горении газов скорость струи газа не зависит от процессов, протекающих в пламени, то при горении жидкости устанавливается определенная скорость выгорания, которая зависит как от термодинамических параметров жидкости, так и от условий диффузии кислорода воздуха и паров жидкости.

Между зоной горения и поверхностью жидкости устанавливается определенный тепло- и массообмен, который схематично показан на рис. 7.5.

Часть теплового потока, поступающего к поверхности жидкости  $q_o$ , затрачивается на ее нагрев до температуры кипения  $q_{кип}$  и испарения жидкости  $q_{исп}$ . Кроме того, тепло на нагрев жидкости поступает от факела пламени теплопроводностью через стенки резервуара  $q_{ст}$ . При достаточно большом его диаметре величиной  $q_{ст}$  можно пренебречь, тогда  $q_o = q_{кип} + q_{исп}$ . Очевидно, что

$$q_{кип} = c\rho U_{п.с}(T_k - T_o); \quad (7.9)$$

$$q_{исп} = \rho U_{л} Q_{исп}, \quad (7.10)$$

где  $c$  – теплоемкость жидкости, кДж/(кг·К);

$\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$U_{п.с}$  – скорость перемещения прогретого слоя, м/с;

$U_{л}$  – линейная скорость выгорания, м/с;

$Q_{исп}$  – теплота парообразования, кДж/кг;

$T_k$  – температура кипения жидкости, К.

Принимая для простоты, что  $U_{л} = U_{п.с}$ , получим:

$$q_o = \rho U_{л} [c(T_k - T_o) + Q_{исп}]. \quad (7.11)$$

Из формулы (7.11) следует, что интенсивность теплового потока из зоны пламени обеспечивает определенную скорость поставки горючего в зону пламени, химическое взаимодействие которого с окислителем в свою очередь влияет на величину  $q_o$ . Устанавливается массо- и теплообмен зоны пламени и конденсированной фазы при горении жидкостей, а также твердых веществ.

Оценку доли тепла от общего тепловыделения при горении жидкости, которая затрачивается на ее подготовку, к горению  $q_o$  можно провести, исходя из следующих соображений.

Скорость тепловыделения с единицы поверхности зеркала жидкости (удельная теплота пожара  $q_{п}$ ) можно определить по формуле

$$q_{п} = Q_{н} U_{м} \beta, \quad (7.12)$$

где  $Q_{н}$  – низшая теплота сгорания вещества, кДж/кг;

$\beta$  – коэффициент полноты сгорания.

Тогда с учетом формулы (7.8), получим:

$$\frac{q_o}{q_n} = \frac{Q_{исп} T (T_k - o)}{Q_n \beta}. \quad (7.13)$$

Например, для бензина  $Q_n = 43800$  кДж/кг,  $Q_{исп} = 272$  кДж/кг,  $c = 3,0$  кДж/(кг·К),  $\beta = 1$ ,  $T_k = 470$  К. При  $T_o = 293$  К получим, что  $\frac{q_o}{q_n} = 0,019$ .

Из приведенных расчетов следует, что менее 2 % от общего тепловыделения при горении жидкости затрачивается на поставку ее паров в зону горения. В момент установления процесса выгорания температура поверхности жидкости возрастает от температуры воспламенения до температуры кипения, которая в дальнейшем по мере выгорания остается неизменной. Однако это справедливо только для индивидуальных жидкостей. В процессе горения смеси жидкостей, имеющих разную температуру кипения (нефть и др.), происходит как бы их фракционная перегонка. Вначале происходит выход легкокипящих фракций, затем – все более высококипящих. Этот процесс сопровождается постепенным (квазистационарным) повышением температуры поверхности жидкости (рис. 7.6).

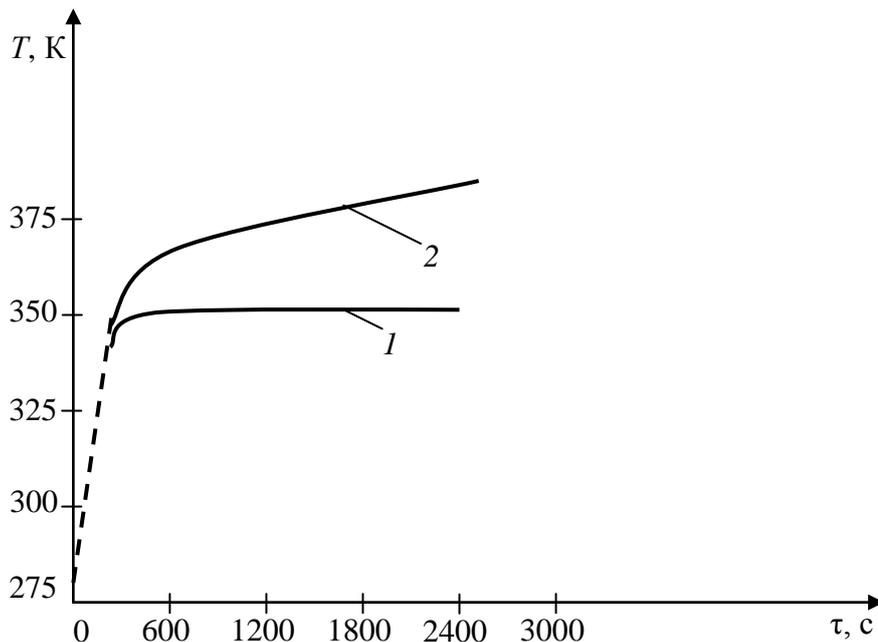


Рис. 7.6. Изменение температуры поверхности жидкости при горении:  
1 – этиловый спирт, 2 – бензин

Квазистационарный процесс повышения температуры поверхности жидкости можно представить в виде ступенчатого роста температуры по мере выхода той или иной фракции.

Нагрев поверхности жидкости тепловым потоком от пламени сопровождается передачей тепла вглубь ее с образованием прогретого слоя (рис. 7.5). Этот теплоперенос осуществляется в основном теплопроводностью и ламинарной конвекцией за счет движения нагретых и холодных слоев жидкости. Прогрев жидкости теплопроводностью осуществляется на небольшую глубину (2-5 см) и может быть описан уравнением вида

$$T_x - T_o = (T_k - T_o) \cdot e^{-kx}, \quad (7.14)$$

где  $T_x$  – температура слоя жидкости на глубине  $x$  прогретого слоя, К;

$T_k$  – температура поверхности (температура кипения), К;

$k$  – коэффициент пропорциональности,  $m^{-1}$ .

Исходя из рассмотренных выше представлений о механизме выгорания жидкости, проанализируем влияние некоторых факторов на массовую скорость выгорания.

*Влияние природы жидкости.* Из уравнения (7.11) с учетом формулы (7.8) определим массовую скорость выгорания:

$$U_m = \frac{q_o}{c(T_k - T_o) + Q_{исп}} \quad (7.15)$$

Из формулы (7.15) видно, что на скорость выгорания оказывают влияние интенсивность теплового потока, поступающего от пламени к зеркалу жидкости и теплофизические параметры горючего: температура кипения, теплоемкость и теплота испарения.

Приведенные в табл. 7.2 данные показывают, что есть определенное соответствие между скоростью выгорания и затратами тепла на прогрев и испарение жидкости. Так, в ряду: бензол-ксилол-глицерин с увеличением затрат тепла на прогрев и испарение скорость выгорания снижается. Как правило, отношение скоростей выгорания наиболее быстрогорящих жидкостей к наиболее медленно горящим и составляет 3,0–5,0.

Таблица 7.2

Горючая жидкость	Массовая скорость выгорания, кг/(м <sup>2</sup> с)	Величина $c(T_k - T_o) + Q_{исп}$ , кДж/кг
Бензол	0,045	440
Ксилол	0,028	488
Глицерин	0,009	1510

*Влияние диаметра резервуара.* Опытные данные показывают, что зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара весьма сложная и условно может быть разделена на три области (рис. 7.7). В первой области по мере увеличения диаметра сосуда от нескольких миллиметров до ~ 0,1 м скорость выгорания снижается. Во второй области от 0,1 до 1,3 м она возрастает и, начиная с диаметра 1,3 м, расположена третья область, в которой скорость выгорания постоянна и не зависит от диаметра резервуара.

Поскольку на практике встречаются главным образом резервуары, значительно превышающие диаметры 1,3 м, то первые две области представляют собой лишь чисто познавательный интерес.

Уменьшение скорости выгорания по мере увеличения диаметра связано с характером подвода тепла от зоны пламени к жидкости. Количество тепла, поступающего к жидкости излучением, пропорционально площади поперечного сечения сосуда, а количество тепла, поступающего теплопроводностью за счет прогревания стенок сосуда, пропорционально периметру сосуда. Тогда доля тепла от стенок к лучистому потоку, поступающему на зеркало жидкости, будет пропорциональна отношению периметра к площади поперечного сечения сосуда:  $\frac{q_{ст}}{q_0} = \frac{4}{d}$ , т. е. с ростом диаметра сосуда относительная доля теплоподвода по стенкам сосуда снижается и скорость выгорания падает.

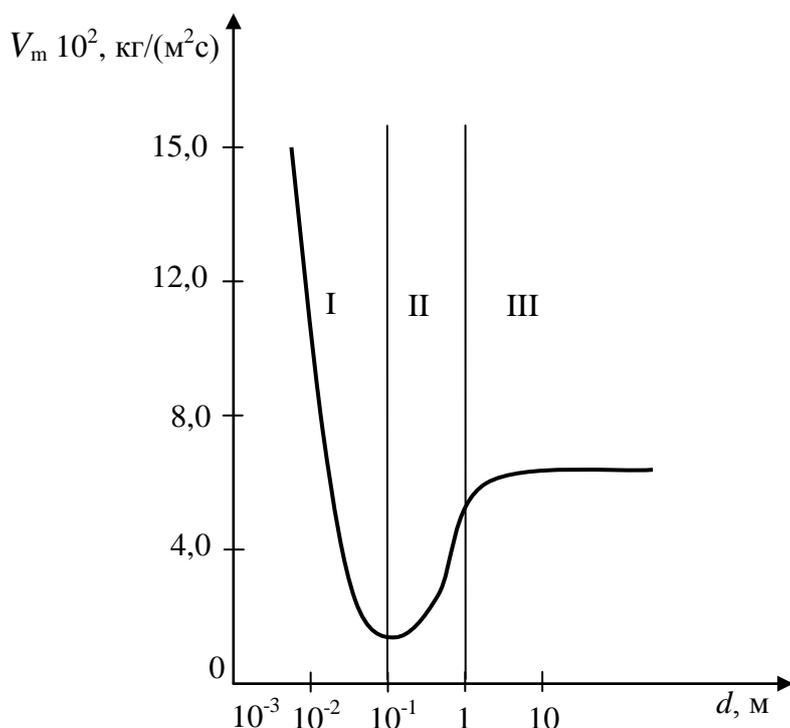


Рис. 7.7. Зависимость скорости выгорания тракторного керосина от диаметра резервуара

Рост скорости выгорания при повышении диаметра более 0,1 м (вторая область) удовлетворительно объясняется повышением количества тепла, поступающего к поверхности жидкости от пламени за счет перехода от режима ламинарного горения к турбулентному. Постоянное изменение в пространстве и во времени формы пламени, характерное для переходного и турбулентного режимов горения, повышает интенсивность теплообмена, т. е. величину  $q_0$ .

При увеличении диаметра резервуара сверх 1,3 м (третья область) устанавливается развитый турбулентный режим ( $Re > 10000$ ), величина теплового потока от пламени стабилизируется и скорость выгорания практически не изменяется.

*Влияние уровня жидкости в резервуаре.* С понижением уровня жидкости происходит снижение скорости выгорания вплоть до прекращения горения (рис. 7.8).

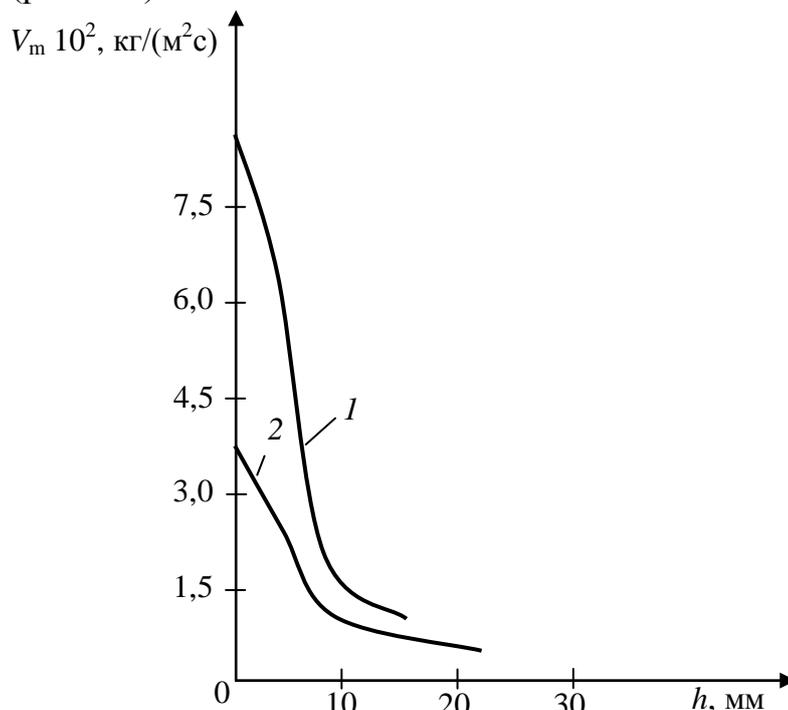


Рис. 7.8. Изменение скорости выгорания бензина от его уровня в горелке: 1 – диаметр горелки 11 мм; 2 – диаметр горелки 23 мм

Поскольку подвод воздуха, необходимого для горения за счет диффузии из окружающей среды, внутрь резервуара невозможен, то при понижении уровня жидкости происходит отрыв зоны пламени от поверхности горения (рис. 7.9). Величина теплового потока к зеркалу жидкости снижается, а следовательно, уменьшается и скорость выгорания вплоть до затухания. При горении жидкостей в резервуарах диаметром 5 м предельная глубина  $H_{пр}$ , при которой происходит затухание, составляет 11 м, а диаметром 11 м – около 35 м.

*Влияние влажности жидкости.* Содержание влаги понижает скорость выгорания жидкости, во-первых, вследствие дополнительных затрат тепла на ее испарение, а во-вторых, в результате охлаждающего и флегматизирующего влияния паров воды в газовой зоне. Последнее приводит к снижению температуры пламени и, следовательно, уменьшается и его излучательная способность. Таким образом, скорость выгорания влажной жидкости не постоянная, она увеличивается или уменьшается в процессе горения в зависимости от температуры кипения жидкости.

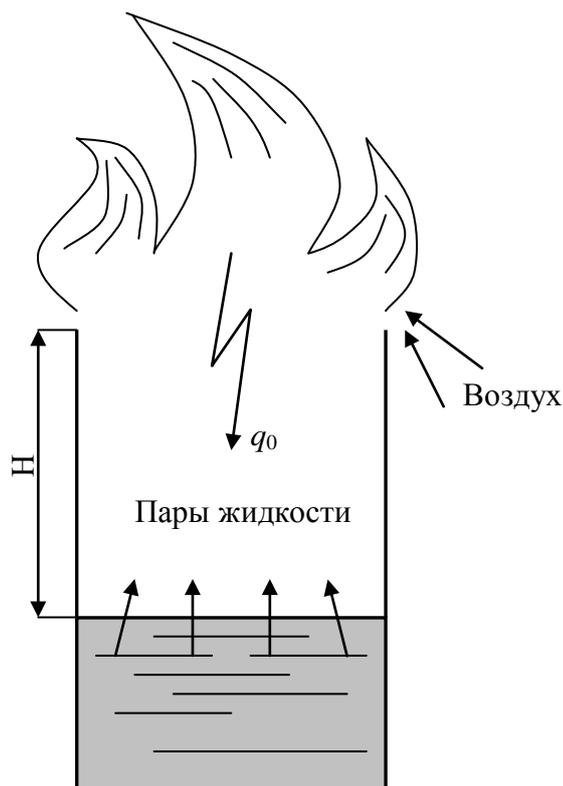


Рис. 7.9. Схема отрыва зоны пламени от поверхности жидкости при понижении ее уровня в резервуаре

Влажное горючее может быть представлено как смесь двух жидкостей (горючее + вода), в процессе горения которых происходит их фракционная разгонка. Если температура кипения горючей жидкости меньше температуры кипения воды ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), то происходит преимущественное выгорание горючего, смесь обогащается водой, скорость выгорания снижается и, наконец, горение прекращается. Если температура кипения жидкости больше  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , напротив, вначале преимущественно испаряется влага, концентрация ее в прогретом слое снижается: скорость выгорания жидкости возрастает, вплоть до скорости горения чистого продукта.

*Влияние концентрации кислорода в атмосфере.* Большинство жидкостей не способны к горению в атмосфере с содержанием кислорода менее 15 %. С повышением концентрации кислорода выше этого предела скорость выгорания возрастает (рис. 7.10). В атмосфере, обогащенной кислородом, горение жидкости протекает с выделением большого количества сажи и наблюдается интенсивное кипение жидкой фазы. Для многокомпонентных жидкостей (бензин, керосин и т. п.) температура поверхности с увеличением содержания кислорода в окружающей среде возрастает (рис. 7.11).

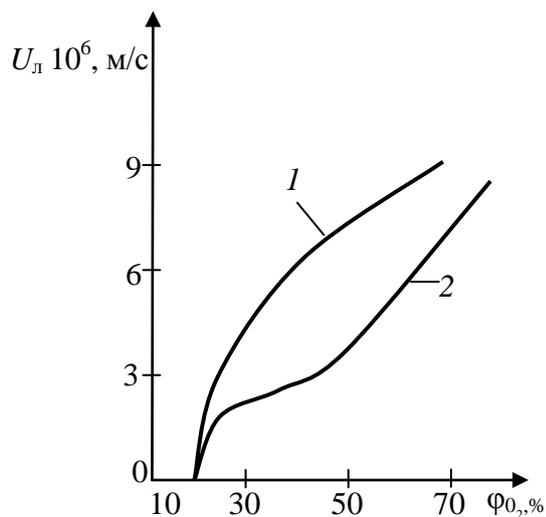


Рис. 7.10. Зависимость скорости выгорания жидкости от содержания кислорода в атмосфере: 1 – бензин, 2 – дизельное топливо

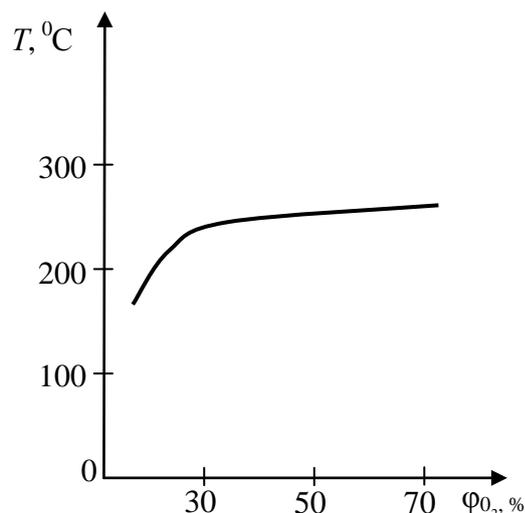


Рис. 7.11. Изменение температуры поверхности дизельного топлива при горении в атмосфере с различным содержанием кислорода

Повышение скорости выгорания жидкости с ростом концентрации кислорода в атмосфере обусловлено увеличением излучающей способности пламени в результате роста температуры горения и высокого содержания сажи в нем.

#### 7.4. ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Твердые вещества и материалы являются наиболее распространенными в производстве и быту. В настоящее время наряду с материалами естественного происхождения весьма широкое применение находят твердые вещества, получаемые синтетически.

Мировое производство полимеров удваивается через каждые пять лет. При этом в строительстве используется 20–25 % от производимого количества полимерных материалов.

Несмотря на большую работу по огнезащите естественных и особенно искусственных материалов, основная их масса относится к группе горючих. Это обстоятельство является одной из причин неуклонного увеличения количества пожаров твердых материалов и ущерба от них. Большой проблемой в настоящее время являются и пожары естественных материалов. На всех континентах возникает более 200 тысяч лесных пожаров в год. Поэтому изучение механизмов возникновения и развития горения твердых веществ и материалов является необходимым условием для целенаправленной деятельности противопожарной службы по предотвращению и ликвидации пожаров с наименьшим ущербом.

Анализ современных представлений о механизмах диффузионного горения газов и жидкостей, рассмотренных выше, позволяет сделать вывод, что принципиального различия между ними нет. Действительно, в обоих случаях химическому взаимодействию горючего и окислителя, которое протекает в газовой зоне, предшествует смешение этих компонентов за счет процессов молекулярной и конвективной диффузии. Факторы, ускоряющие эти процессы, например, турбулизация, способствуют повышению скорости горения. Диффузионные процессы обуславливают большую протяженность (толщину) зоны химической реакции, неоднородность ее по составу: взаимодействие горючего начинается при недостатке кислорода, чем и объясняется образование в зоне пламени больших концентраций частиц углерода, которые дают ярко-желтое свечение при температурах пламени.

Главное отличие в горении газов и жидкостей заключается в механизме доставки горючего в зону химической реакции. При горении газов количество доставляемого горючего определяется его расходом и не зависит от процессов, протекающих в зоне пламени.

Размеры и форма пламени в этом случае формируются под влиянием расхода газа. В случае горения жидкости в результате тепло- и массообмена устанавливается определенная взаимосвязь между характеристиками зоны горения и скоростью поступления горючего в зону пламени.

Таким образом, процесс горения жидкости в принципе аналогичен диффузионному горению газов, а жидкая фаза может быть представлена как газовая горелка, обеспечивающая определенный расход горючего. Основным физическим процессом, определяющим закономерности доставки горючего в зону пламени, является в этом случае испарение, протекающее под воздействием теплового потока от зоны реакции.

подавляющее большинство твердых материалов также горят в диффузионном режиме. Превращение твердого вещества в продукты горения происходит вследствие химической реакции в газовой зоне; при этом скорость превращения лимитируется физическим процессом смешения с воздухом газообразных продуктов термического превращения твердой фазы. Поэтому принципиального различия в механизме горения газообразных, жидких и большинства твердых веществ нет: это гомогенный, диффузионный процесс превращения горючего вещества в конечные продукты с интенсивным выделением тепла и света.

Если рассматривать горение только жидких и твердых веществ, то кроме принципиального сходства, можно отметить еще несколько общих закономерностей; зажигание образца и распространение пламени происходит в результате образования над его поверхностью газовой смеси, концентрация которой превышает НКПР, распространение пламени и выгорание протекает за счет потока тепла от высокотемпературной зоны пламени.

Однако в горении твердых веществ существует ряд особенностей, обусловленных различиями в их строении.

*Поведение при нагревании.* Если при нагревании жидкостей происходит лишь их испарение, то в случае твердых материалов процессы, сопровождающие нагревание, значительно более сложны и многообразны. Для одних твердых веществ процесс газификации сопровождается плавлением. При том плавление может протекать без разложения исходного вещества (парафин, стеарин и др.) или с разложением (натуральный или искусственный каучуки).

Для других веществ переход из твердой фазы в газообразную протекает, минуя жидкую. Это может происходить или без образования остатка твердой фазы – возгонка (сублимация), или с образованием нелетучего остатка. Без остатка, например, происходит превращение уротропина, нафталина и других, с остатком разлагаются древесина, торф, сланцы.

Таким образом, если при горении жидкости тепловой поток, поступающий к поверхности от зоны пламени, расходуется только на нагрев и испарение жидкой фазы, то для твердых веществ, кроме этого необходимы теплотраты на плавление и разложение.

Следовательно, для твердых веществ тепло- и массообмен между зоной пламени и твердой фазой можно записать в виде уравнения:

$$q_o = U_m [c(T_{пл} - T_o) + Q_{пл} + c'(T_k - T_{пл}) + Q_{исп} + Q_p + Q_{т.о}] \quad (7.16)$$

где  $q_o$  – интенсивность потока, поступающего от зоны пламени к поверхности твердого вещества, кВт/м<sup>2</sup>;

$U_m$  – массовая скорость выгорания, кг/(м<sup>2</sup>с);

$c, c'$  – соответственно теплоемкости твердой фазы и расплава, кД/(кг·К);

$Q_{пл}, Q_{исп}, Q_p$  – соответственно теплоты плавления, испарения и разложения, кДж/кг;

$Q_{т.о}$  – теплота, пошедшая на нагрев твердого остатка, кДж/кг;

$T_k, T_{пл}$  – соответственно температуры кипения и плавления вещества, К;

$T_o$  – начальная температура, К.

В качестве примера рассмотрим разложение древесины, который протекает в прогретом слое при ее горении. Можно условно выделить несколько характерных этапов пиролиза:

- при нагревании до температуры 120–150 °С завершается процесс сушки древесины, т. е. выделение физической воды;

- при дальнейшем нагревании до температуры 180–200 °С происходит выделение внутрикапиллярной и химически связанной влаги, разложение наименее термически стойких компонентов древесины (луминовые кислоты) в основном с выделением двуокиси углерода и воды;

- при температуре 250 °С происходит пиролиз древесины (наименее термостойких компонентов) с выделением таких газов, как CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и т. д. Образующаяся газовая смесь уже способна к воспламенению от источника зажигания. По аналогии с жидкостью эту температурную область можно принять за температуры вспышки и воспламенения древесины, численные значения которых зависят прежде всего от породы древесины;

- при температурах 350–450 °С происходит интенсивный пиролиз древесины и выделяется основная масса горючих газов – 40 % от максимально возможного количества. Выделяющаяся в этой области пиролиза газообразная смесь состоит из 25 % H<sub>2</sub> и 40 % предельных и ненасыщенных углеводородов;

- при температурах 500–550 °С скорость термического разложения древесины резко снижается. Выход летучих практически прекращается, поскольку разложение образца заканчивается при более низких температурах. При температуре 600 °С разложение древесины на газообразные продукты и углистый остаток завершается.

Аналогично древесине будет протекать пиролиз каменного угля и торфа, однако, максимальные скорости выхода летучих продуктов у них будут иметь место при соответственно других температурах. Каменный уголь состоит из более термостойких углеродсодержащих компонентов и разложение его протекает менее интенсивно и при более высоких температурах, чем древесины и торфа.

#### **7.4.1. Распространение пламени по поверхности твердых материалов**

Количественной характеристикой процесса распространения пламени по поверхности твердых веществ, как и в случае горения жидкостей является линейная скорость, представляющая собой путь, пройденный фронтом пламени в единицу времени.

Процесс распространения пламени по поверхности твердых веществ протекает за счет передачи части тепла, выделяющегося в зоне пламени, к поверхности горящего материала. Передача тепла от факела пламени осуществляется за счет лучеиспускания, конвекции и теплопроводности.

Прогрев участков поверхности, расположенных перед фронтом пламени, за счет теплоподвода приводит к разложению твердого вещества с образованием летучих продуктов (рис. 7.12). Выделяющиеся продукты пиролиза смешиваются с воздухом, образуя гомогенную кинетическую систему. При превышении концентрации горючих компонентов нижнего предела их воспламенения смесь воспламеняется от пламени и сгорает в кинетическом режиме. Таким образом, процесс распространения пламени по твердым материалам (как и по жидкостям) характеризуется двумя существенными признаками:

- скорость перемещения пламени равна скорости образования горючей (выше нижнего концентрационного предела) смеси над поверхностью материала;

- горение на передней кромке пламени (носике) всегда протекает в кинетическом режиме, т. е. горит предварительно перемешанная смесь горючего и окислителя.

По мнению большинства исследователей условия теплообмена между носиком пламени и поверхностью твердого материала в основном и определяет скорость распространения пламени по горизонтальным и вертикальным (сверху вниз) образцам.

Следует отметить, что до настоящего времени нет четких и однозначных представлений об относительном влиянии излучения, конвекции и кондукции на величину скорости распространения пламени по твердым материалам. Приводятся данные, согласно которым при горении горизонтального слоя сосновой хвои доля излучения составляет около 24 % от общего потока тепла, поступающего на поверхность материала.

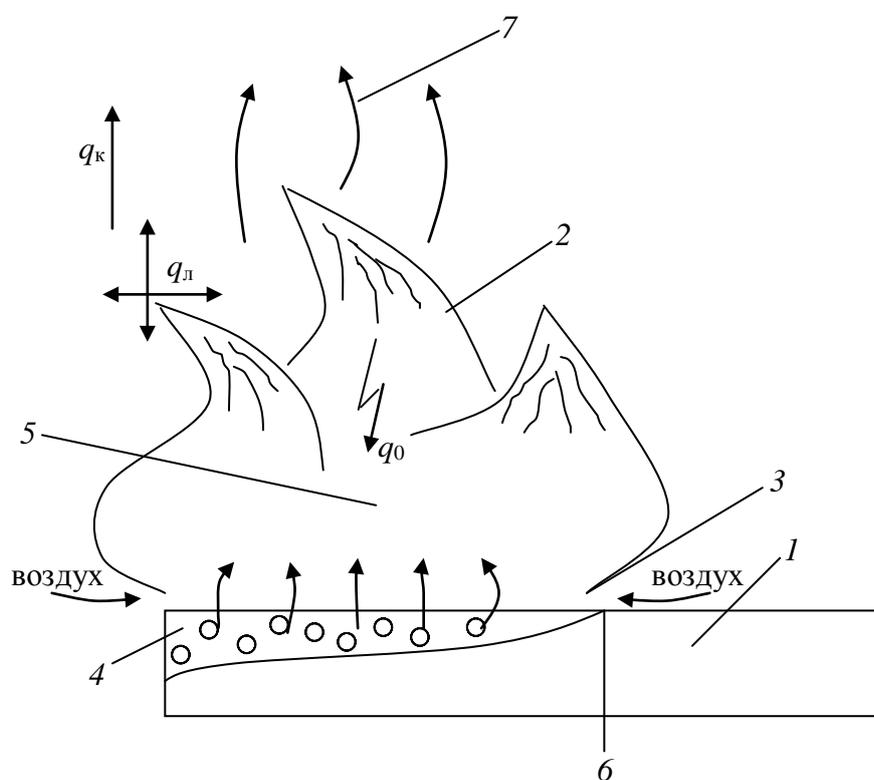


Рис. 7.12. Схема распространения пламени по поверхности твердого материала: 1 – исходный образец; 2 – зона диффузионного горения; 3 – зона кинетического пламени (носик); 4 – зона газификации твердого материала; 5 – зона газообразных продуктов разложения; 6 – зона разложения твердого материала перед фронтом пламени; 7 – продукты горения

На основании рассмотренных представлений о механизме распространения пламени по поверхности твердых веществ и материалов проведем анализ влияния некоторых условий горения на скорость процесса.

*Влияние влажности материала.* На рис. 7.13 показан характер изменения скорости распространения пламени по слою хвои сосны от содержания в ней влаги. С увеличением влажности горючего материала скорость распространения пламени снижается, а при достижении влажности 14 % горение прекращается. По мере приближения к этому пределу влажности фронт пламени теряет сплошность, разбиваясь на ряд отдельных очагов.

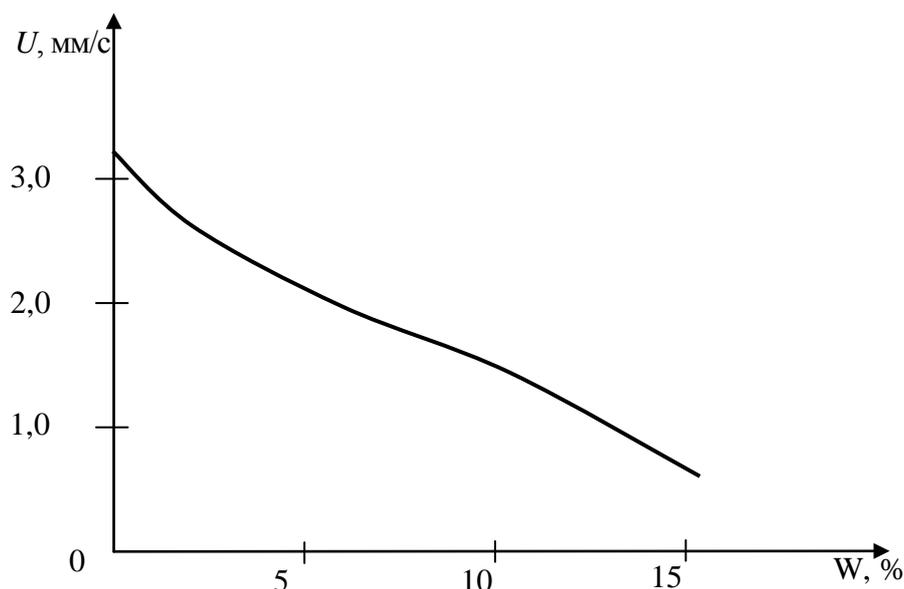


Рис. 7.13. Зависимость скорости распространения пламени от влажности слоя хвои

Снижение скорости распространения пламени с увеличением влаги связано главным образом с затратами тепла на ее испарение из поверхностных слоев материала, вследствие чего скорость разложения вещества замедляется. Кроме того пары воды, являясь флегматизаторами, поступая в газовую зону, снижают температуру пламени, понижая его излучательную способность. Прямые измерения интенсивности лучистого потока, поступающего к поверхности горизонтального слоя сосновой хвои разной влажности, подтверждают это. В табл. 7.3 приведены данные, показывающие изменение скорости распространения пламени и интенсивности теплового потока от влажности образца.

При изменении влажности хвои от 1,6 до 13 % интенсивность излучения у носика пламени снизилась с 29,4 до 21,0 кВт·м<sup>-2</sup>, т. е. на 30 %, а скорость понизилась с ~2,7 до 0,9 мм·с<sup>-1</sup>, т. е. в 3 раза (300 %).

Таблица 7.3

Влажность, %	Скорость распространения пламени, мм·с <sup>-1</sup>	Интенсивность лучистого потока, кВт·м <sup>-2</sup>
0	3,3	—
1,6	2,66	29,4
7,6	1,53	27,2
13,0	0,91	21,0

*Влияние ориентации образца в пространстве.* В отличие от жидкостей поверхность твердых материалов может находиться под различным углом к горизонту. Соответственно этому изменяется и скорость распространения пламени.

Как следует из приведенных данных (рис. 7.14), при отрицательных углах наклона (направление движения пламени сверху вниз) скорость распространения пламени почти не изменяется. Напротив, при увеличении положительного угла наклона (направление движения пламени снизу вверх) свыше  $10\text{--}15^\circ$  скорость распространения пламени резко возрастает. При этом имеет место эффект дополнительного наклона факела пламени к поверхности горючего вещества.

Так, методом киносъемки было установлено, что при угле наклона образца, равном  $27^\circ$ , угол между поверхностью образца и пламенем составляет не  $63^\circ$ , как это следует из чисто геометрических соображений, а  $30^\circ$ , что объясняется «поджатием» пламени к горячей поверхности конвективными потоками окружающего воздуха.

Таким образом, при повышении угла наклона образца (распространение пламени снизу вверх) возрастает теплоперенос от зоны пламени к поверхности твердого материала за счет конвекции. При малых углах наклона основной теплообмен поверхности материала осуществляется с зоной носика пламени (рис. 7.13), при больших углах – со всей фронтальной поверхности диффузионного пламени. При этом доля излучения возрастает.

В табл. 7.4 приведены экспериментальные данные, показывающие изменение интенсивности излучения у носика пламени при распространении пламени по слою сосновой хвои (влажность 1,5 %) в зависимости от угла наклона.

Таблица 7.4

Угол наклона к горизонту, град.	Скорость распространения пламени, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Интенсивность лучистого потока, $\text{кВт}\cdot\text{м}^{-2}$
0	2,7	29,4
7,7	2,9	33,5
21,5	8,5	37,7
26,5	13,2	41,9

Из табл. 7.4 видно, что при изменении угла наклона от 0 до  $26,5^\circ$  скорость распространения пламени возрастает в 5 раз, а интенсивность теплового потока – в 1,4 раза.

*Влияние скорости и направления воздушных потоков (ветра).* При увеличении скорости ветра в направлении распространения пламени скорость вначале возрастает линейно, а затем описывается степенной или

даже экспоненциальной зависимостью. Очевидно, в этом случае механизм влияния ветра аналогичен механизму влияния угла наклона образца.

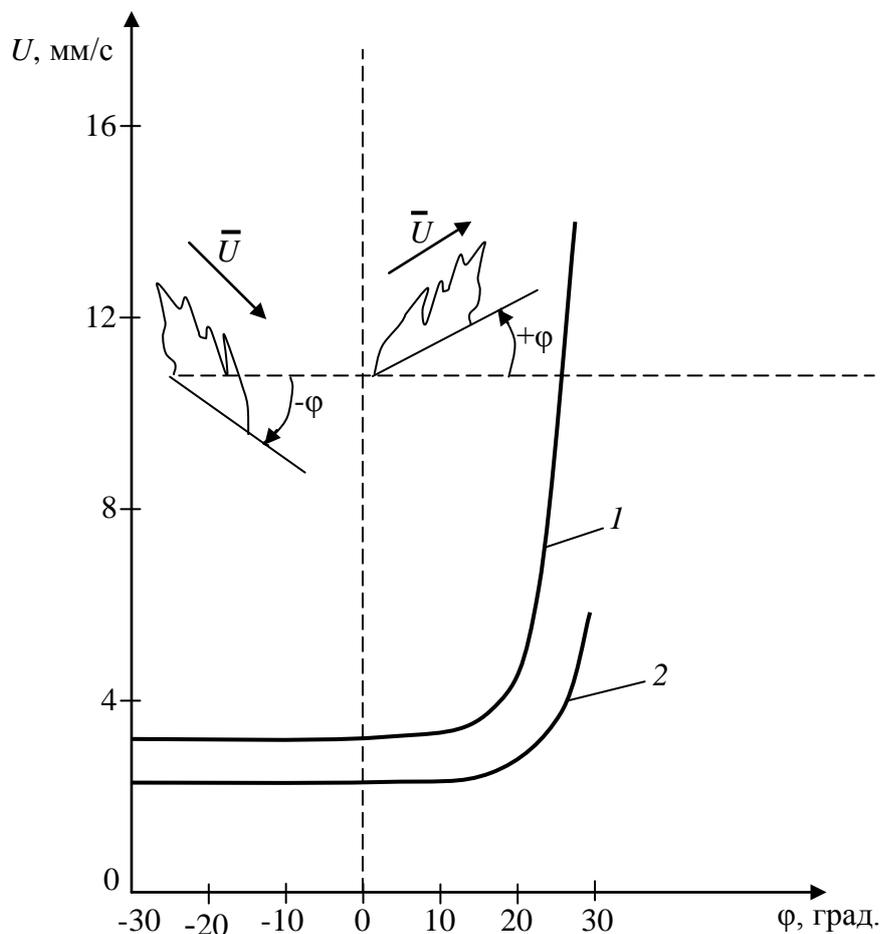


Рис. 7.15. Зависимость скорости распространения пламени по сосновой хвое от угла ее наклона: 1 – при влажности образца до 2 %; 2 – при влажности образца 12 %

Рассмотрим как изменение скорости распространения пламени в зависимости от скорости воздушных потоков, направленных против движения пламени (противоток).

Как следует из результатов, приведенных на рис. 7.16, вначале с увеличением скорости противотока скорость распространения пламени возрастает, а затем при скорости потока выше  $70 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  – начинает снижаться.

Поток воздуха, направленный против движения пламени, оказывает двойное влияние на скорость распространения пламени. В результате аэродинамического торможения и охлаждения прогретых участков поверхности перед фронтом пламени скорость распространения пламени будет снижаться. С другой стороны, поток воздуха интенсифицирует смешение продуктов пиролиза с окислителем, быстрее происходит образование гомогенной горючей смеси, носик пламени приближается к поверхности

твердого материала, что, в свою очередь, приводит к дальнейшему увеличению интенсивности теплопередачи, и это ускоряет распространение пламени. С помощью видеосъемки было обнаружено, что перед фронтом пламени образуются ламинарные вихри, которые интенсифицируют прогрев поверхности перед фронтом пламени. При малых скоростях движения воздуха определяющее влияние оказывают интенсификация смешения продуктов и появление ламинарных вихрей, и скорость распространения пламени растет. При дальнейшем увеличении скорости ветра эффект аэродинамического торможения и охлаждения поверхности образца начинает превалировать, и скорость распространения пламени уменьшается вплоть до его срыва.

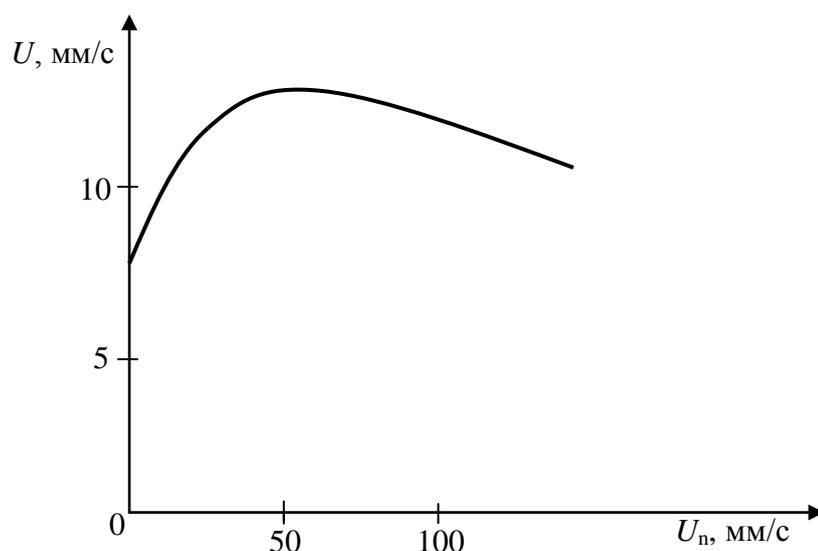


Рис. 7.16. Изменение скорости распространения пламени по бумаге в зависимости от скорости противотока воздуха

*Влияние геометрических размеров горючего образца.* Основное влияние на скорость распространения пламени оказывает толщина образца. Различают термически толстые и термически тонкие образцы. Такое деление основано на сравнении геометрической толщины с термической, под которой понимают толщину прогретого слоя твердого материала перед фронтом пламени.

Если геометрическая толщина превышает термическую (см. рис. 7.17, а), такой образец называют термически толстым, если наоборот (рис. 7.17, б), – термически тонким. На рис. 7.17, а, б показано распределение температуры непосредственно перед фронтом пламени в случае горения термически толстого и термически тонкого образцов. Отсюда следует, что температура со стороны образца, противоположной той, по которой распространяется пламя, перед фронтом пламени для термически толстого образца равна его начальной температуре, а для термически тонкого – выше.

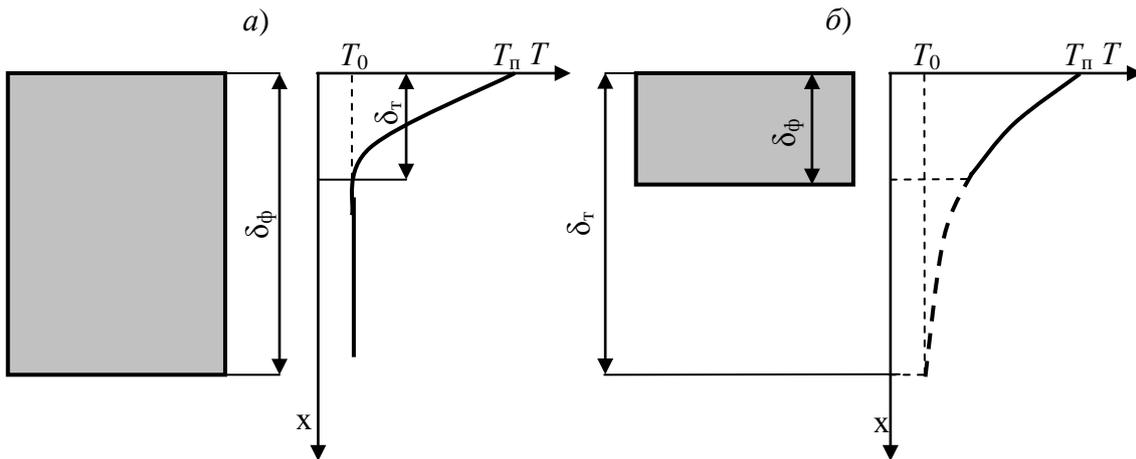


Рис. 7.17. Поле температур при распространении пламени по твердым материалам:  
*a* – термически толстый образец; *б* – термически тонкий образец;  
 $\delta_{\phi}$ ,  $\delta_{\tau}$  – соответственно геометрическая и термическая толщины образцов;  
 $T_0$ ,  $T_{\Pi}$  – соответственно начальная температура и температура на поверхности материала

На рис. 7.18 приведены экспериментальные данные по изменению скорости распространения пламени по потребительской бумаге. Видно, что с увеличением ее толщины скорость распространения пламени снижается. При увеличении толщины в пределах термически тонких образцов снижение скорости распространения пламени происходит главным образом вследствие увеличения теплопотерь, связанных с прогревом материала вглубь. Для термически толстых образцов скорость распространения пламени не зависит от их толщины. Действительно, если геометрическая толщина превышает термическую, то дальнейшее увеличение толщины не приведет к изменению характера распределения температуры по глубине материала перед фронтом пламени, и скорость горения останется неизменной. Большинство материалов растительного происхождения в виде термически толстых образцов в горизонтальном или вертикальном (сверху вниз) положении на воздухе при нормальной температуре не способны к самостоятельному распространению пламени. Так, по требительская бумага толщиной более 0,7 мм уже не распространяет горение по вертикальному образцу сверху вниз.

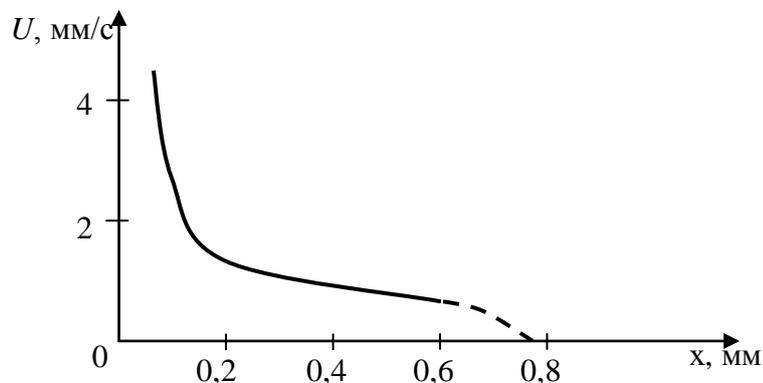


Рис. 7.18. Зависимость скорости распространения пламени по потребительской бумаге от ее толщины

*Роль материала подложки.* При анализе влияния толщины на скорость распространения пламени предполагалось, что с обратной распространению пламени поверхности образца находится воздух. Однако на практике, при наклейке различных защитных и декоративных покрытий на стены, при изоляции электрических проводов и т. п. горючий образец соприкасается с материалом (подложкой), теплофизические характеристики которого существенно отличаются от таковых для газов. Если подложка обладает коэффициентом теплопроводности большим, чем у горючего материала, то она интенсифицирует сток тепла, поступающего от зоны пламени к поверхности горючего, вглубь твердой фазы. Чем меньше толщина горючего слоя, тем выше скорость оттока тепла от поверхности. Это замедляет рост температуры поверхностного слоя и, следовательно, уменьшает скорость распространения пламени. При достижении некоторой минимальной (предельной) толщины горючие покрытия уже не распространяют горение. Чем выше теплопроводность подложки, тем сильнее теплоотвод от поверхности горючего материала, тем при большей толщине горючего материала наступает прекращение горения. Очевидно, что кроме теплопроводности на величину предельной толщины покрытия будет оказывать влияние и масса подложки. Так, из рис. 7.19 следует, что предельная критическая толщина полимера, при которой становится возможным процесс распространения пламени выше для меди, чем для стекла. При увеличении диаметра (массы) стержня предельная толщина возрастает сильнее для более теплопроводного материала (меди).

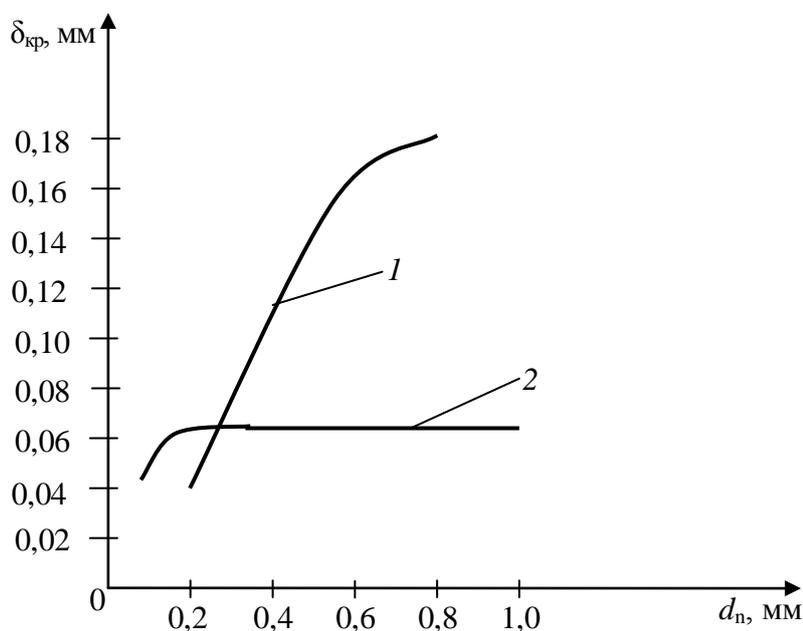


Рис. 7.19. Влияние диаметра стержней (подложки) на предельную толщину горючей пленки:  
1 – стержень медный; 2 – стержень стеклянный.

## 7.4.2. Выгорание твердых материалов

Как и в случае жидкостей под влиянием теплового потока, поступающего от пламени к поверхности твердого материала, происходит его термическое превращение до газообразных продуктов, которые увлекаются в зону пламени, смешиваясь там с воздухом, сгорают в гомогенном диффузионном режиме.

В определенном смысле твердый материал можно рассматривать как газовую горелку, поставляющую в зону пламени горючий газ, количество и состав которого определяется условиями теплообмена с зоной пламени, химическим составом и физическим строением твердого горючего материала.

Массовая скорость выгорания ( $\text{кгм}^{-2}\text{с}^{-1}$ ), (формула 7.6) фактически является скоростью термического разложения твердой фазы с единицы поверхности.

Определенный интерес представляет собой выгорание материалов растительного происхождения – древесины.

Как отмечалось выше, термическое разложение древесины на газообразные продукты сопровождается образованием углистого слоя. Плотность его составляет  $\sim 80\text{--}100 \text{ кг/м}^3$  (рис. 7.20). Если исходная плотность древесины равна  $300\text{--}500 \text{ кг/м}^3$ , в зависимости от ее породы (ольха, сосна, дуб и др.), то можно оценить степень газификации древесины при ее выгорании

$$\eta_{\text{газ}} = \frac{\rho_0 - \rho_{\text{уг}}}{\rho_0} = \frac{400 - 90}{400} = 0,75,$$

где  $\rho_0$  – плотность исходной древесины,  $\sim 400 \text{ кг/м}^3$ ;

$\rho_{\text{уг}}$  – плотность углистого слоя,  $\sim 90 \text{ кг/м}^3$ .

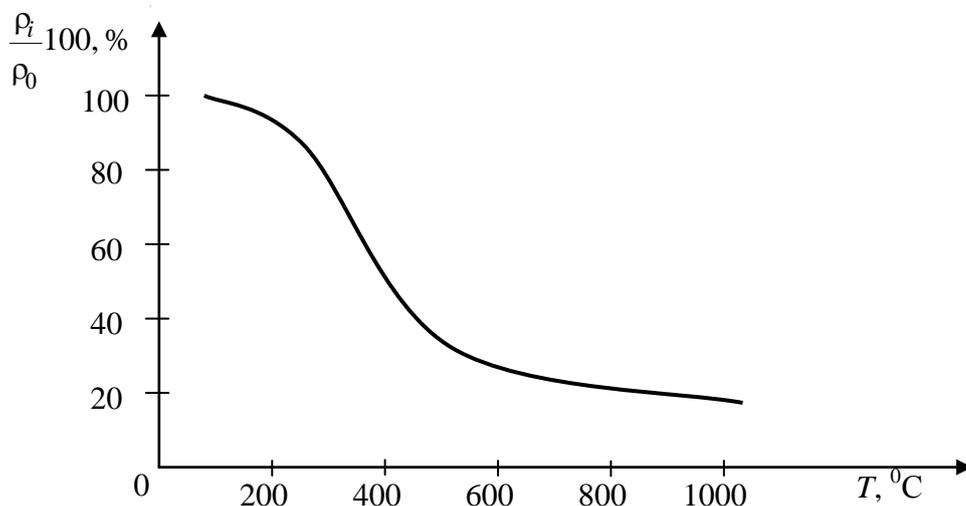


Рис. 7.20. Изменение плотности древесины от температуры разложения древесины

Таким образом, при горении древесины  $\sim 75 \%$  разлагаются на газообразные продукты и  $25 \%$  остаются в виде твердого пористого остатка.

Таким образом, по глубине горящей древесины имеют место области с различными физическими и физико-химическими характеристиками. Условно можно выделить четыре таких зоны:

- I – древесный уголь, состоящий на ~ 95 % из углерода;
- II – древесина с различной степенью термического разложения (пиролиза);
- III – непиролизованная сухая древесина;
- IV – исходная древесина.

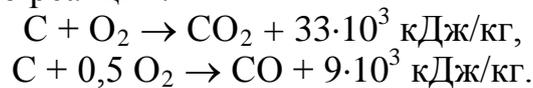
В табл. 7.5 приведены некоторые характерные температуры термического превращения древесины при горении.

Таблица 7.5

№ п/п	Характерная температура	Индекс	Численное значение, °С
1	Температура начала пиролиза	$T_{н.п.}$	220
2	Температура вспышки (воспламенения)	$T_{вс}$	250÷280
3	Температура максимальной скорости пиролиза	$T_{\omega}$	330÷360
4	Температура аморфизации древесины	$T_a$	380
5	Температура переугливания	$T_z$	500÷600
6	Температура поверхности при горении	$T_{п}$	650÷700
7	Температура горения	$T_{г}$	1150÷1200

Это обстоятельство определенным образом сказывается на закономерностях ее выгорания. Образующийся на поверхности горения углистый слой поглощает на нагрев часть теплового потока от зоны пламени и является теплоизолирующим материалом, замедляющим прогрев по глубине свежих слоев древесины. Скорость газификации и, следовательно, скорость выгорания древесины в процессе выгорания постепенно снижаются, высота пламени уменьшается (рис. 7.21).

При глубине переугливания древесины в ~ 15÷20 мм пламя дробится на отдельные очаги и открывается доступ кислорода воздуха к нагретой до температуры ~ 700 °С поверхности угля. Начинается гетерогенный режим горения древесины по реакции:



При гетерогенном режиме в зоне химического взаимодействия горючее (углерод) находится в твердом состоянии, а окислитель (кислород) – в газообразном. Химические реакции протекают на поверхности раздела фаз. В результате гетерогенного горения температура углистого слоя возрастает до ~1000 °С.

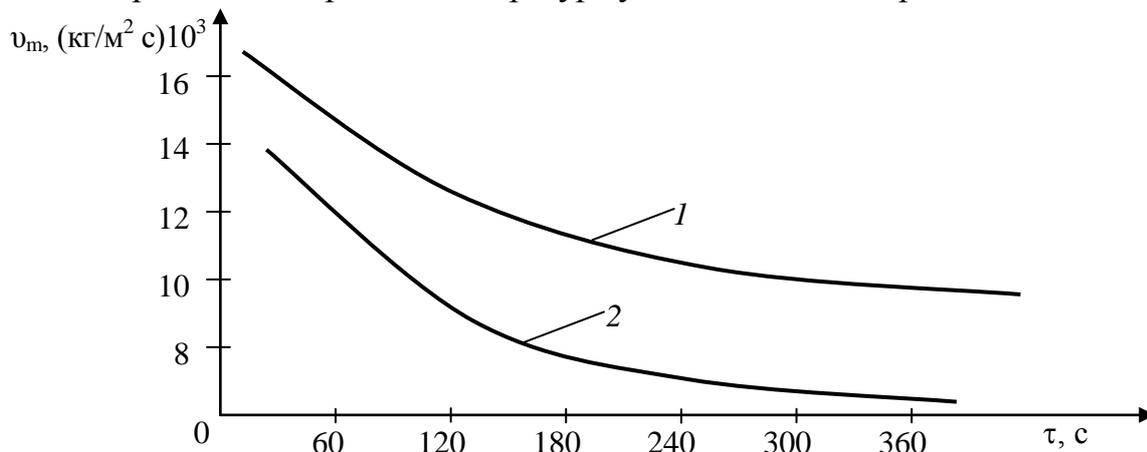


Рис. 7.21. Изменение скорости выгорания древесины во времени горения под влиянием тепловых потоков: 1 – интенсивность потока, 30 кВт·м<sup>-2</sup>; 2 – интенсивность потока, 20 кВт·м<sup>-2</sup>

## Глава 8

# ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ – ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ

### 8.1. ПОНЯТИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ

Основной задачей органов государственной противопожарной службы является обеспечение пожаровзрывобезопасности во всех сферах человеческой деятельности. Большинство окружающих предметов являются пожароопасными.

Что же такое пожаровзрывоопасность?

Согласно существующим представлениям под пожаровзрывоопасностью понимают способность, заложенную в веществе или материале, их состоянии, процессе (технологическом), к возникновению и распространению кинетического (взрыв) или диффузионного (пожар) горения.

Проанализируем данное определение.

1. Пожаровзрывоопасность – это способность к пожару и взрыву.

При этом пожар – это диффузионный режим горения.

К взрыву может привести только кинетическое горение, т.е. горение предварительно перемешанных смесей горючего и окислителя. Это относится и к взрывчатым веществам и порохам, в которых горючее и окислитель или образуют одну молекулу (нитроглицерин –  $C_3H_5(ONO)_3$ ), или перемешаны в высокодисперсном состоянии – смесевое твердое ракетное топливо, черный порох и др.

2. Пожаровзрывоопасность зависит от:

- веществ и материалов. Например, бензин более опасен, чем битум;
- состояния вещества и материала. Например, древесина в виде стружки более опасна, чем древесина в виде бруса;

- технологического или иного процесса. Например, сушка табачного листа в искусственной сушилке более опасна, чем на воздухе под навесом.

Как оценить степень пожаровзрывоопасности?

Понятно, что достоверная оценка пожаровзрывоопасности является экономически значимой: ее недооценка повышает риск возникновения пожара и, следовательно, может привести к материальным потерям. И, наоборот, переоценка пожарной опасности приведет к необоснованным затратам на проведение мероприятий по предотвращению и тушению маловероятного пожара.

Единого количественного критерия такой оценки до настоящего времени не выработано.

Для оценки пожарной опасности предложен целый ряд показателей. Большинство из них были рассмотрены в соответствующих разделах данного курса. Кратко еще раз остановимся на некоторых из них.

### *1. Концентрационные пределы распространения пламени для горючих газов и паров*

Нижний концентрационный предел распространения пламени (предел воспламенения  $\varphi_n$  – это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой (выраженная в процентах или в  $\text{г}\cdot\text{м}^3$ ), с уменьшением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

Верхний концентрационный предел распространения пламени  $\varphi_v$  – это такая объемная (массовая) доля горючего в смеси с окислительной средой, с увеличением которой смесь становится не способной к распространению пламени.

### *2. Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора*

Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора – это такая объемная доля флегматизатора в смеси с горючим и окислительной средой, при которой смесь становится не способной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислительной среды.

### *3. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода*

Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) – это такая объемная доля кислорода в смеси горючего с окислительной средой и флегматизатором (выраженная в процентах), которая соответствует составу смеси в экстремальной точке области воспламенения, т.е. в точке на кривой флегматизации, отвечающей минимальной флегматизирующей концентрации.

### *4. Максимальная нормальная скорость горения*

Максимальная нормальная скорость горения – это максимальная линейная скорость распространения фронта пламени по газовым смесям в направлении по нормали к фронту пламени.

### *5. Нижний концентрационный предел распространения пламени для аэрозвесей твердых веществ*

Нижний концентрационный предел распространения пламени для аэрозвесей твердых горючих веществ – это такое количество горючего вещества, выраженное в граммах и отнесенное к  $1 \text{ м}^3$  исходной смеси горючего с окислительной средой, при уменьшении которого смесь становится не способной к распространению пламени.

### *6. Минимальная энергия зажигания*

Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способного воспламенить наиболее легко воспламеняющуюся смесь газа, пара или пыли с воздухом.

### *7. Температура самовоспламенения*

Температура самовоспламенения – это самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающееся пламенным горением.

### *8. Температурные пределы распространения пламени*

Температурные пределы распространения пламени – это значения температур вещества, при которых его насыщенные пары образуют в окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) или верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

### *9. Температура вспышки*

Температура вспышки  $t_{всп}$  – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого диффузионного горения.

### *10. Температура воспламенения*

Температура воспламенения  $t_{восп}$  – самая низкая (в условиях специальных испытаний) температура горючего вещества, при которой оно выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника зажигания возникает устойчивое диффузионное горение.

Зная количественные значения показателей пожарной опасности, можно целенаправленно обеспечивать параметры технологического процесса, исключая возникновение и распространение горения веществ и материалов, находящихся в том или другом состоянии. Или, наоборот, подбирать вещества и материалы, их состояние для безопасного применения (эксплуатации) в конкретных условиях. Кратко рассмотрим несколько примеров.

Парогазовоздушная смесь пожаровзрывобезопасна, если концентрация горючего в ней ниже НКПР и выше ВКПР, т.е.

$$\varphi_{\text{н}} > \varphi_{\text{г}} > \varphi_{\text{в}},$$

где  $\varphi_{\text{г}}$  – концентрация газов, паров в воздухе, % об.;

$\varphi_{\text{н}}$  и  $\varphi_{\text{в}}$  – соответственно нижний и верхний концентрационные пределы газов, паров, % об.

Парогазовоздушная смесь любого состава не воспламенится от источника зажигания, если концентрация в ней флегматизатора ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.) выше минимальной флегматизирующей концентрации (МФК). Соответственно содержание кислорода в этой смеси будет ниже минимального взрывоопасного содержания (МВСК).

Горючий газ в воздухе не воспламенится при отсутствии высокоэнергетического источника, если его температура ниже температуры самовоспламенения.

Горючая жидкость не воспламенится от источника зажигания кратковременного действия, если ее температура ниже НТПР или выше ВТПР для закрытой емкости.

Приводить примеры можно сколько угодно много.

Принцип обеспечения пожарной безопасности состоит в том, чтобы целенаправленно согласовывать условия применения веществ и материалов с их пожаровзрывобезопасными характеристиками.

## 8.2. ПРЕДЕЛЫ ПРИ ГОРЕНИИ

Обращает на себя особое внимание, что подавляющее большинство показателей пожарной опасности являются предельными параметрами при горении, переход за которые теоретически исключает воспламенение и горение.

И это закономерно, так как в основе пожаровзрывоопасности лежит процесс горения. При рассмотрении темы, посвященной концентрационным пределам, отмечалось, что отличительной особенностью химической реакции горения является ее высокая скорость и, следовательно, должна существовать некоторая предельная скорость химической реакции, ниже которой горения быть не может. В частности, эта предельно минимальная скорость достигается, когда концентрация горючего в окислителе соответствует НКПР или ВКПР (рис. 8.1).

Соответствующие тепловые теории в более или менее явном виде объясняют, что при температурах самовоспламенения и зажигания, при минимальной энергии зажигания достигаются предельные скорости химических реакций горючего с окислителем, и система воспламеняется.

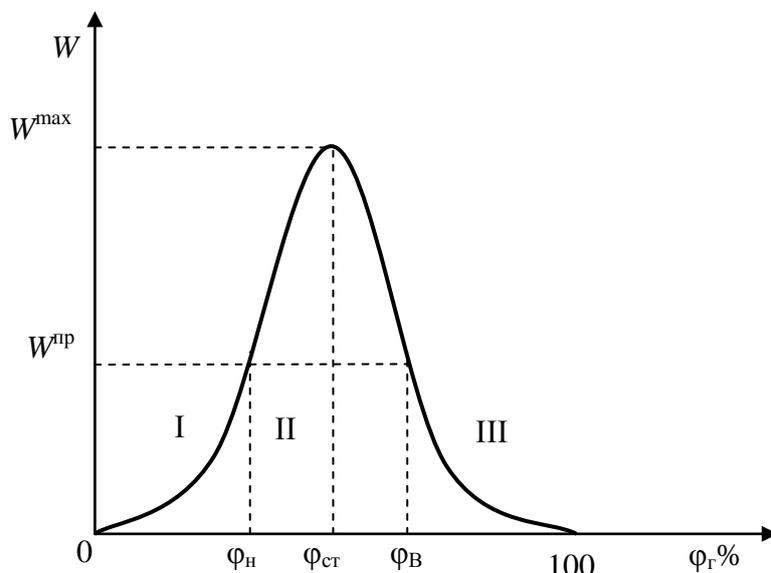


Рис. 8.1. Зависимость скорости химической реакции от соотношения реагирующих компонентов

Установлены критические условия этого перехода:

- для самовоспламенения:  $q_+ = q_-$ ,  $\frac{dq_+}{dT} = \frac{dq_-}{dT}$ ;

- для вынужденного воспламенения нагретым телом:  $\left(\frac{dT}{dX}\right)_{x \rightarrow 0} = 0$ ;

- для зажигания электрической искрой:  $\tau_{\text{охл}} = \tau_{\text{хр}}$ .

Температуры парогазовых смесей, отвечающие первым двум условиям, называются соответственно температурами самовоспламенения и зажигания. Энергия электрической искры, отвечающая третьему условию – минимальной энергией зажигания.

Указанные температуры и энергия источника зажигания являются предельными параметрами возникновения горения и одновременно показателями пожарной опасности веществ и материалов.

### 8.3. ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Скорость химической реакции зависит от температуры, при которой она протекает (закон Аррениуса). В случае горения такой температурой является температура горения – максимальная температура зоны химической реакции.

Температура горения определяется соотношением горючего и окислителя.

Действительно из уравнения теплового баланса:

$$Q_H = \sum C_{pi} n_{пгi} (T_\Gamma^o - T_o) \quad (8.1)$$

следует, что

$$T_\Gamma^o = T_o + \frac{Q_H}{\sum C_{pi} n_{пгi}}. \quad (8.2)$$

Для стехиометрической концентрации:

$$\sum n^{00} = n_{\text{пр}}^0, \quad (8.3)$$

для нижнего концентрационного предела:

$$\sum n_{\text{пр}i} = n_{\text{пр}}^0 + \Delta V_{\text{в}}. \quad (8.4)$$

Для верхнего предела:

$$\sum n_{\text{пр}i} = n_{\text{пр}}^0 + \Delta V_{\text{г}}, \quad (8.5)$$

где  $Q_{\text{н}}$  – низшая теплота сгорания, кДж/моль;

$C_{pi}$  – теплоемкость  $i$ -го продукта горения,  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ;

$T_{\text{г}}^0$  – адиабатическая температура горения, К;

$T_0$  – начальная температура, К;

$n_{\text{пр}i}$  – объем  $i$ -того продукта горения, кмоль/кмоль;

$n_{\text{пр}}^0$  – теоретический объем продуктов горения, кмоль/кмоль;

$\Delta V_{\text{в}}$  – избыток воздуха в продуктах горения, кмоль/кмоль;

$\Delta V_{\text{г}}$  – избыток горючего в продуктах горения, кмоль/кмоль.

При изменении концентрации горючего от стехиометрической в сторону бедной или богатой смеси объем продуктов увеличивается ( $\Delta V_{\text{в}}$  или  $\Delta V_{\text{г}}$ ) и, следовательно, температура горения, рассчитанная по формуле (8.2), снижается (рис. 8.2).

Из рис. 8.2 следует очень важный вывод: существует некоторая предельная (минимальная) температура горения, ниже которой процесс горения протекать не может. Эта предельная температура достигается, в частности, при горении смесей на нижнем и верхнем концентрационных пределах.

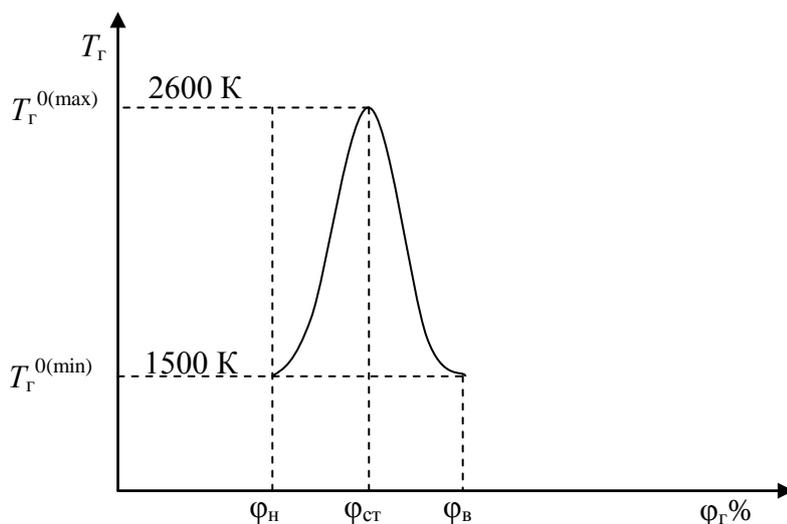


Рис. 8.2. Зависимость температуры горения от соотношения горючего и окислителя (воздуха)

Оценим ее значение для нижнего предела. (Для ВКПР расчет значительно усложнится, так как при недостатке окислителя горючее окисляется с образованием продуктов неполного горения).

Для НКПР:

$$\alpha_H = \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o}, \quad (8.6)$$

$$\Delta V_B = n_B^o \left( \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o} - 1 \right), \quad (8.7)$$

где  $\alpha_H$  – коэффициент избытка воздуха на нижнем пределе;

$\varphi_H$  – нижний концентрационный предел, % об.;

$n_B^o$  – теоретический объем воздуха, кмоль/кмоль.

Из формулы (8.2) с учетом выражений (8.4) и (8.7) получим

$$T_r^{o(\min)} = T_o + \frac{Q_H}{\sum C_{pi} n_{pi}^o + C_{pB} n_B^o \left( \frac{100 - \varphi_H}{\varphi_H n_B^o} - 1 \right)}. \quad (8.8)$$

При горении часть тепла теряется в основном за счет излучения пламени и химического недожога в результате образования продуктов неполного горения (окись углерода, сажа и др.). Теплотери составляют 20 ÷ 40 % от низшей теплоты сгорания.

Действительную температуру горения оцениваем по соотношению (8.9):

$$T_r = T_o + \frac{Q_H (1\eta)}{\sum C_{pi} n_{pi}^o} \quad (8.9)$$

При расчете действительной температуры горения принимали, что потери тепла составляют 30 % от низшей теплоты сгорания ( $\eta = 0,3$ ).

В табл. 8.1 представлены результаты расчета температуры горения для различных веществ.

Таблица 8.1

№ п/п	Вещество	Агрегатное состояние	НКПР, % об.	Низшая теплота сгорания, кДж/моль	Температура горения, °С			
					на нижнем пределе		стехиометрической смеси	
					адиабатич., $\eta = 0$	действит., $\eta = 0,3$	адиабатич., $\eta = 0$	действит., $\eta = 0,3$
1	Бутан	Газ	1,8	657	1390	980	2290	1620
2	Ацетон	Жидкость	2,7	1821,4	1420	1005	2370	1650
3	Полиэтилен	Твердое	$40 \cdot 10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	47000 кДж/кг	1230	870	2320	1630

Значения теплоемкости продуктов горения принимают при температуре 1500 К:

$$C_{PCO_2} = 0,05085 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{PH_2O} = 0,03517 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К};$$

$$C_{PN_2} = 0,03111 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}.$$

Из таблицы следует, что расчетные значения адиабатической температуры горения на нижнем концентрационном пределе независимо от агрегатного состояния веществ равны  $1200 \div 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1500 \div 1600 \text{ К}$ ). Действительные температуры горения при этом составляют  $\sim 900 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

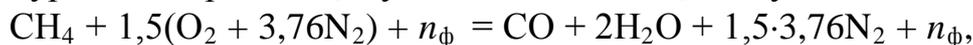
Стехиометрические смеси этих веществ в воздухе сгорают со значительно более высокими температурами: адиабатическая –  $\sim 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ , действительная –  $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В разделе, посвященном концентрационным пределам распространения пламени, отмечалось, что температура горения смесей, содержащих минимальную флегматизирующую концентрацию нейтральных газов или химически активных ингибиторов, составляет минимально возможную ( $\sim 1500 \text{ К}$ ). Эти смеси являются предельными по горению.

Оценим адиабатическую температуру горения предельной по горению метановоздушной смеси, разбавленной диоксидом углерода. Согласно справочным данным минимальная флегматизирующая концентрация  $\text{CO}_2$  для этой смеси составляет 24 %.

Как уже отмечалось ранее смесь в точке флегматизации является стехиометрической при окислении углерода до  $\text{CO}$ , а водорода до  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из уравнения реакции, с учетом сказанного, следует



где  $n_{\text{ф}}$  – количество кмоль диоксида углерода в точке флегматизации.

Из уравнения материального баланса:

$$n_{\text{г}} + n_{\text{O}_2} \cdot 4,76 + n_{\text{ф}} = 100;$$

$$n_{\text{ф}} = 24.$$

Тогда количество молей флегматизатора, соответствующее МФК, равной 24 %, определим, решая данную пропорцию:

$$n_{\text{ф}} = \frac{24(n_{\text{г}} + n_{\text{O}_2} \cdot 4,76)}{100 - 24} = \frac{24(1 + 1,5 \cdot 4,76)}{76} = 2,57.$$

Низшую теплоту сгорания этой смеси определим по закону Гесса:

$$Q_{\text{н}} = 112,7 \cdot 1 + 242,2 \cdot 2 - 75 \cdot 1 = 522,1 \text{ кДж/моль}.$$

Адиабатическую температуру горения предельной смеси оценим по формуле (8.2):

$$T_{\text{г}}^{0(\text{min})} = 20 + \frac{522,1}{10^{-3}(50,85 \cdot 1 + 35,17 \cdot 2 + 31,11 \cdot 1,5 \cdot 3,76 + 50,85 \cdot 2,57)} = 1220 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Видно, что адиабатическая температура горения этой смеси находится на уровне предельной.

В заключение следует особо подчеркнуть, что как все огнетушащие вещества, так и способы тушения без применения огнетушащих средств (например, огнепреградители) прекращают горение, снижая температуру в зоне химической реакции до минимального значения температуры горения (температуры потухания). Это происходит в результате непосредственного охлаждения пламени (повышение скорости теплоотдачи) и/или снижения скорости тепловыделения в зоне химической реакции. Этот очень важный при подготовке инженеров ГПС раздел будет подробно изучаться в дисциплине «Физико-химические основы развития и тушения пожаров».