



БРЯНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО

Под общей редакцией **А. В. Тотая, О. Г. Казакова**

2–е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно–методическим отделом
среднего профессионального образования в качестве
учебника для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2015

УДК 614(075.32)

ББК 24.54я723

ТЗЗ

Ответственные редакторы:

Тотай Анатолий Васильевич — профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности и химии механико-технологического факультета Брянского государственного технического университета, почетный работник высшего профессионального образования РФ, академик РАЕН и МАНЭБ;

Казаков Олег Григорьевич — кандидат химических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности и химии механико-технологического факультета Брянского государственного технического университета.

Рецензенты:

Христофоров Е. Н. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности и инженерной экологии Брянской государственной сельскохозяйственной академии;

кафедра радиационной экологии и безопасности жизнедеятельности Брянской инженерно-технологической академии (заведующий кафедрой — доктор технических наук, профессор *Буглаев А. М.*).

Теория горения и взрыва : учебник и практикум для СПО / ТЗЗ О. Г. Казаков [и др.] ; под общ. ред. А. В. Тотая, О. Г. Казакова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2015. — 295 с. — Серия : Профессиональное образование.

ISBN 978-5-9916-4544-7

В учебнике рассматриваются процессы неуправляемого горения и взрыва с позиции физико-химических законов. Изложены механизмы возникновения, распространения и прекращения горения, теории цепного, теплового и детонационного взрыва. Описаны положения по механическому действию взрыва. Даны характеристики основных взрывчатых веществ, выпускаемых промышленностью, количественные характеристики процессов, позволяющие определить критические параметры. Рассмотрены примеры решения задач по основным разделам книги. Даны задания для самостоятельной работы студентов.

Для студентов, обучающихся по программам среднего профессионального образования.

УДК 614(075.32)

ББК 24.54я723

ISBN 978-5-9916-4544-7

© Коллектив авторов, 2013

© ООО «Издательство Юрайт», 2015

Оглавление

Предисловие	6
Основные обозначения	8
Глава 1. Возникновение процессов горения	11
1.1. Описание процессов горения с позиции молекулярно-кинетической теории газов.....	11
1.2. Общие положения теории о процессах самовоспламенения	16
1.3. Цепной механизм самовоспламенения реакционных смесей	19
1.4. Тепловое самовоспламенение	22
1.5. Температура самовоспламенения и ее зависимость от природы горючего.....	28
1.6. Самовоспламенение гетерогенных систем	33
1.7. Вынужденное воспламенение (зажигание) горючих смесей	34
1.8. Концентрационные пределы зажигания газопаровоздушных смесей	51
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>56</i>
Глава 2. Распространение горения газов, жидкостей и твердых тел	58
2.1. Виды и режимы распространения горения	58
2.2. Материальный и тепловой балансы процессов горения	62
2.3. Тепловая и диффузионная теории распространения пламени по газообразным смесям... ..	73
2.4. Распространение пламени по поверхности жидкости. Влияние внешних условий на скорость распространения пламени	87
2.5. Горение и выгорание твердых веществ	100
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>117</i>
Глава 3. Прекращение и предотвращение процессов горения	118
3.1. Тепловая теория прекращения горения	118

3.2. Способы предотвращения воспламенения материалов и локализации пожаров	126
3.3. Оценка необходимого количества охлаждающих огнетушащих средств при тушении некоторых пожаров.....	130
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	137
Глава 4. Формы взрывчатых превращений	138
4.1. Общая характеристика взрывчатых веществ.....	138
4.2. Классификация взрывчатых процессов.....	140
4.2.1. Цепной взрыв.....	141
4.2.2. Тепловой взрыв.....	147
4.2.3. Основные положения теории детонации	150
4.3. Факторы, влияющие на скорость и устойчивость детонации зарядов взрывчатых веществ	153
4.4. Переход горения газопаровоздушных смесей во взрыв	158
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	161
Глава 5. Механическое действие взрыва	162
5.1. Механическое действие взрыва в воздухе	162
5.2. Механическое действие взрыва в воде	188
5.3. Механическое действие взрыва в твердой среде	194
5.4. Взрывы газопаровоздушных и пылевоздушных смесей в закрытом помещении и открытом пространстве	208
5.4.1. Взрывы газопаровоздушных смесей.....	208
5.4.2. Взрывы пылевоздушных смесей.....	220
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	223
Глава 6. Промышленные взрывчатые вещества.....	224
6.1. Классификация промышленных взрывчатых веществ	224
6.2. Физико-химические характеристики взрывчатых веществ.....	229
6.3. Основные компоненты конденсированных взрывчатых веществ.....	234
6.4. Иницирование взрыва промышленных взрывчатых веществ.....	245
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	250

Глава 7. Практикум по теории горения и взрыва	251
7.1. Расчет количества воздуха, необходимого для горения веществ и материалов.....	251
7.1.1. <i>Индивидуальное химическое соединение</i>	251
7.1.2. <i>Сложная смесь веществ</i>	252
7.1.3. <i>Задачи для самостоятельного решения</i>	253
7.2. Расчет объема и состава продуктов горения	254
7.2.1. <i>Индивидуальное химическое соединение</i>	254
7.2.2. <i>Сложная смесь химических соединений</i>	256
7.2.3. <i>Смесь газов</i>	257
7.2.4. <i>Задачи для самостоятельного решения</i>	259
7.3. Концентрационные и температурные пределы воспламенения	262
7.3.1. <i>Концентрационные пределы воспламенения</i>	262
7.3.2. <i>Температурные пределы воспламенения жидкостей</i>	262
7.3.3. <i>Задачи для самостоятельного решения</i>	263
7.4. Теплота и температура горения.....	264
7.4.1. <i>Теплота горения</i>	264
7.4.2. <i>Температура горения</i>	266
7.4.3. <i>Задачи для самостоятельного решения</i>	268
7.5. Расчет избыточного давления при взрыве газопаровоздушных, пылевоздушных, газовоздушных смесей и конденсированных взрывчатых веществ.....	271
7.5.1. <i>Взрывы газовоздушных смесей в открытом пространстве</i>	271
7.5.2. <i>Взрывы пылевоздушных смесей в производственных помещениях</i>	273
7.5.3. <i>Взрывы газопаровоздушных смесей в помещениях</i>	274
7.5.4. <i>Взрывы конденсированных взрывчатых веществ</i>	275
7.5.5. <i>Взрывы на магистральных газопроводах</i>	276
7.5.6. <i>Задачи для самостоятельного решения</i>	278
Приложение	284
Список использованной литературы	294

ПРЕДИСЛОВИЕ

Непрерывный рост промышленного производства повышает уровень его негативного воздействия на окружающую среду, увеличивает вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера, связанных с пожарами и взрывами, например, на атомных электростанциях, объектах химической, нефтяной и газовой промышленности, что может нанести не только большой прямой ущерб, но и многократно превышающий его — косвенный.

«Теория горения и взрыва» — учебная дисциплина, которая входит в базовую часть математического и естественнонаучного цикла и является одной из основополагающих дисциплин, способствующих формированию у студентов знаний в области физико-химических процессов и навыков технического мышления по предотвращению и прекращению чрезвычайных ситуаций, связанных с пожарами и взрывами.

В результате изучения дисциплины «Теория горения и взрыва» студент должен:

знать

- основы молекулярно-кинетической теории газов;
- общие положения теории воспламенения горючих смесей;
- особенности тепловой и диффузионной теории распространения пламени по газообразным смесям;
- особенности распространения горения по поверхности жидких и твердых веществ;
- основы тепловой теории прекращения горения;
- особенности теорий цепного, теплового и детонационного взрывов;
- механизм перехода горения газопаровоздушных смесей в детонацию;

уметь

- анализировать влияние ряда факторов на скорость распространения пламени по газообразным, жидким и твердым горючим веществам;

- определять влияние геометрии заряда и его расположения на избыточное давление, рассчитывать импульс ударной волны;

владеть

- методами качественной оценки температурных и концентрированных пределов горючих систем;
- основными методами по предотвращению и прекращению процессов горения;
- способами количественной оценки механического воздействия воздушной ударной волны.

Основные обозначения

- A_m — удельная работа разрушения
 a, b — порядок реакции по горючему и окислителю
 B — толщина пробиваемого слоя
 c — скорость звука
 $C_y, C_{\text{э}}, C_p$ — теплоемкость: удельная, эффективная дисперсной фазы, молярная
 C — концентрация
 $E_{\text{акт}}, E_{\text{заж}}, E_{\text{кр}}, E_{\text{э}}$ — энергия: активации, зажигания, критическая, электрическая
 h — высота пламени
 $h_{\text{з.з}}$ — глубина заложения заряда
 I_T — удельный импульс ударной волны тротила
 k — степень жесткости взрывных газов
 K — удельный расход взрывчатого вещества
 $K_{\text{п}}$ — коэффициент поверхности горения
 K_y — удельный расход удлиненного заряда
 K_s — коэффициент взрывоопасности пыли
 $l_{\text{ср}}$ — длина углеводородной цепи
 L — толщина горючей смеси
 L_z — длина заряда
 $L_{\text{к}}$ — длина кумулятивной струи
 L_T — масштаб турбулентности
 m — масса заряда
 n, n_i — число: активных центров, углеводородных цепей
 n^* — число молекул кислорода
 $P, P_{\text{н.п}}, P_{\text{ф}}$ — давление: внешнее, насыщенных паров, избыточное; давление фронта ударной волны
 $q_{\text{в}}, q_{\text{л}}, q_{\text{то}}$ — интенсивность: тепловыделения, лучистого теплового потока, теплоотвода
 $q_{\text{кн}}$ — интенсивность теплоотдачи за счет конвекции
 $Q, Q_{\text{зап}}, Q_{\text{н}}, Q_{\text{п.г}}, Q_{\text{пот}}, Q_{\text{исх}}, Q_i, Q_{\text{исп}}, Q_T$ — теплота: химической реакции, запасенная в прогретом слое вещества, реакции горения (низшая), продуктов горения, потерь, исходных веществ, i -го компонента, испарения, взрыва тротила

$r_0, r, r_B, r_K, r_{пл}, r_c$ — радиус заряда; расстояние до центра взрыва; радиус: воронки, объема воздуха с массой заряда, полости, опасного сейсмического действия взрыва

R — универсальная газовая постоянная

$R_{рз}$ — радиус зоны разрушения

$R_{эКВ}$ — радиус разогретого объема газа

S — площадь фронта ударной волны

$S_{г}, S_{п}, S_{т}, S_0$ — площадь: горения, проекции зоны горения, при крупномасштабной турбулентности, ламинарно движущейся смеси

$T, T_{г}, T_{гз}, T_{св}, T_{в(н)}, T_{ст}, T_{см}, T_{э}$ — температура: термостата, горения, газа, самовоспламенения, верхнего и нижнего пределов воспламенения, стенки, смеси, лучеиспускания

$T_{возд}, T_{вс}, T_{зж}, T_e, T_{кип}, T_{стх}, T_{пт}, T_{п.г}, T_{ф}$ — температура: воздуха, вспышки, зажигания, взрыва, кипения, стехиометрическая потухания, продуктов горения, у фронта детонационной волны

$U, U_{т}$ — удельная энергия: взрыва, взрыва тротила

$V, V_B, V_{в(о)}, V_{в(с)(н)(с)}, V_{п.г}, V_{гр}$ — объем: сосуда, воздуха, воздуха, в котором содержится 1 кг кислорода, количество воздуха, необходимое для горения единицы массы соответствующего элемента; объем: продуктов горения, горючего вещества

$W_{д}, W_{г}, W_{к}, W_{р}, W_{с.р}, W_{т}, W_{у}, W_{ф}$ — скорость: волны детонации, горения, кумулятивной струи, разряжения, реакции, турбулентного горения, воздушной ударной волны, за фронтом волны

$W_{гз}, W_{г.л}, W_{г.м}, W_{н}, W_{см}$ — скорость: движения газов, горения линейная, горения массовая, горения по нормам к поверхности горения, движения смеси

$W_{го}, W_{г.м.г}, W_{п.с}$ — скорость: газоотвода, горения при мелкомасштабной турбулентности, пульсационная

\mathcal{W} — влажность

α_B — коэффициент избытка воздуха

$\alpha_{пр}$ — коэффициент теплоотдачи

$\beta_{п}$ — коэффициент полноты сгорания

$\delta, \delta_{пл}, \delta_{п.с}$ — толщина: приграничного слоя, фронта пламени, прогретого слоя

ε — степень черноты

λ — теплопроводность

μ — молярная масса

ξ — относительная деформация грунта

$\rho_0, \rho_{гр}, \rho_{п}, \rho_{пр}$ — плотность: смеси, горючего, породы, преграды

σ — постоянная Стефана — Больцмана

$\tau, \tau_{инд}, \tau_v, \tau_{г.в}, \tau_{пр}, \tau_{сп}, \tau_{тш}$ — время: реакции, индукционное, воспламенения, гетерогенного воспламенения, нарастания, спада, тушения

$\varphi_{н(в)}$ — нижний и верхний концентрационные пределы

χ — коэффициент теплопередачи

Глава 1

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

После изучения этой главы студент должен:

знать

- механизм процесса горения с позиции молекулярно-кинетической теории газов;
- цепной и тепловой механизмы самовоспламенения;
- сущность механизма самовоспламенения гетерогенных смесей;
- принципиальные различия механизмов самовоспламенения и целе-направленного зажигания горючих смесей;

уметь

- определять предельные температурные и концентрационные условия самовоспламенения и зажигания;

владеть

- анализом по влиянию ряда факторов: мощности источника зажигания, давления, природы горючего вещества, скорости потока смеси, площади нагретой поверхности, концентрации флегматизатора и его природы — на температурные и концентрационные пределы зажигания.
-

1.1. Описание процессов горения с позиции молекулярно-кинетической теории газов

С точки зрения молекулярно-кинетической теории строения материи химические реакции между двумя компонентами, находящимися в газовой фазе, следует рассматривать как взаимодействие молекул реагирующих газов, например взаимодействие молекул горючего — это может быть водород H_2 — с молекулами окислителя O_2 . Известно, что межмолекулярное взаимодействие, т.е. взаимное притяжение и отталкивание молекул, находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении, возможно только при почти полном их сближении, которое можно рассматривать как соударение. Без соударения молекул невозможно какое-либо их взаимодействие, а тем более химическая реакция, связанная с разрывом существующих в молекуле связей между атомами, их перераспределением и т.д. Следова-

тельно, химической реакции взаимодействия горючего с окислителем должны предшествовать процесс смешения горючего с окислителем и физический акт сближения молекул горючего и окислителя, рассматриваемый как упругое соударение молекул.

Исследования показывают, что в смеси водорода с кислородом $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, находящейся при комнатной температуре и атмосферном давлении, число соударений молекул H_2 и O_2 за 1 с в 1 см^3 составляет $Z = 8,3 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Если бы все соударения были эффективны, т.е. приводили к химическому взаимодействию, то вся смесь прореагировала бы за малое время (примерно $1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$), так как в этом объеме число молекул водорода равно $1,7 \cdot 10^{19}$.

Молекулы, обладающие необходимым запасом энергии, достаточным для разрыва или ослабления существующих связей, называют *активными молекулами* или *активными центрами химических реакций*. Разность между средним уровнем запаса энергии молекулы в активном (возбужденном состоянии) и средним уровнем энергии молекулы, находящейся в «нормальном», т.е. неактивном, невозбужденном состоянии, называется *энергией активации* $E_{\text{акт}}$. Чем выше значение $E_{\text{акт}}$, тем труднее заставить молекулы разных компонентов вступить в химическую реакцию. Поэтому величина энергии активации является косвенным показателем степени пожарной опасности данного вещества. Прочность химических связей находится в пределах сотен килоджоулей на моль (400–700 кДж/моль), а энергия (средняя) теплового движения молекул — в пределах единиц килоджоулей на моль ($RT \approx 2,5 \text{ кДж/моль}$). Получается, что разрушения существующих связей не должно происходить. Однако химические реакции протекают, и с повышением температуры скорость их возрастает по экспоненциальному закону. Это свидетельствует о том, что в реакционной смеси имеются частицы с достаточно высокими энергиями ($E \geq E_{\text{акт}}$). Они могут образоваться в результате взаимодействия частиц, при котором происходит обмен энергией. Поскольку частиц в единице объема много, то существует вероятность того, что большое число частиц передает энергию какой-нибудь одной. Таким образом, смеси состоят из частиц с разной энергией (рис. 1.1).

Согласно законам статистической физики (в частности, в соответствии с законом Больцмана) доля молекул, име-

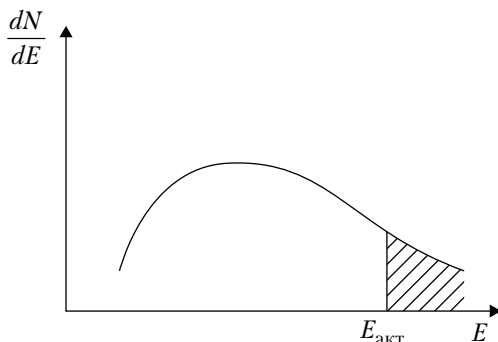


Рис. 1.1. Закон распределения частей энергии Максвелла – Больцмана: N – концентрация частиц

ющих энергию, близкую к $E_{\text{акт}}$, равна $e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$. Распределение энергии между хаотически движущимися молекулами подчиняется *статистическому закону Максвелла – Больцмана распределения скоростей молекул в газе*. Поскольку при комнатной температуре доля возбужденных молекул ничтожно мала, то число эффективных соударений $Z_{\text{эфф}} \approx Z_{1-2} \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$ будет мало (примерно 10^{-33}), особенно при достаточно большом значении $E_{\text{акт}}$ (примерно 100–200 кДж/моль), как это наблюдается для реакции горения. Поэтому и химической реакции не происходит. При повышении температуры доля активных молекул существенно возрастает: при нагревании до 500 К – в 10^{14} раз, а при нагревании от 500 до 1000 К – более чем в 1 млрд раз.

Время полного реагирования водорода с кислородом при температуре $T \approx 1000$ К составляет примерно 1 с, так как число атомов водорода в 1 см^3 равно $1 \cdot 10^{19}$. Если два вещества-реагента, например горючее и окислитель (условно А и Б), вступают в реакцию, в результате которой образуются два новых вещества – продукты горения (условно М и Н) и возникает какой-то тепловой эффект $\pm Q$, то можно записать: $A + B = M + N \pm Q$.

В этом уравнении знак перед Q означает: (+) – *экзотермическую* или (–) – *эндотермическую реакцию*. Как известно, реакции горения, как правило, экзотермичны. Если концентрация реагентов и продуктов горения соответственно равны C_A, C_B, C_M, C_N , то скорость химических

реакций можно выразить через скорость превращения исходных компонентов смеси или, наоборот, через скорость возникновения новых веществ — продуктов реакции. Если изменение концентрации C того или иного вещества в рассматриваемом объеме происходит только в результате химической реакции, то ее скорость определяется по формуле

$$W = \frac{dC}{d\tau}. \quad (1.1)$$

Используя концентрацию исчезающих реагентов (горючего и окислителя), скорость реакции можно записать в виде $W = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau}$, а используя концентрацию образующихся веществ (которая возрастает) — в виде $W = \frac{dC_M}{d\tau} = \frac{dC}{d\tau}$. Так как реакции горения «обратимы» только в тео-

рии и при пожаре образуются продукты горения и выделяется тепло, количество которого определяется количеством прореагировавших веществ, то скорость реакции является одновременно и показателем скорости тепловыделения при горении:

$$W = \frac{dC}{d\tau} \cong \frac{dQ}{d\tau}. \quad (1.2)$$

Скорость протекания химических реакций горения зависит от температуры, вида реагентов, концентрационного состава смеси и давления.

Реакции горения практически можно считать необратимыми в реальных условиях. Обратимая реакция диссоциации может протекать только при очень высоких температурах. Существует несколько типов необратимых реакций. Отличаются они порядком, под которым понимают число молекул, сталкивающихся между собой одновременно в одной точке пространства.

- Первый вид необратимых реакций — *мономолекулярные* $A = M + H + \dots$, или *реакции первого порядка*. К ним относятся реакции разложения, когда сложная молекула вещества A распадается на две молекулы M и H (или более). Например, так идет реакция разложения озона O_3 или распад ацетилена C_2H_2 .

• Второй вид необратимых реакций — *бимолекулярные* $A + B = M + H + \dots$, или *реакции второго порядка*, которые происходят лишь при соударении двух различных молекул A и B , например реакция окисления водорода $H_2 + O_2$.

• Третий вид — *тримолекулярные реакции* $A + B + \Phi = M + H + \dots$, или *реакции третьего порядка*, т.е. такие реакции, которые протекают лишь при одновременном соударении трех молекул. Реакции более высокого порядка считаются невероятными, так как согласно молекулярно-кинетической теории газов одновременное соударение четырех молекул определенного вида считается маловероятным.

Используя основной закон химии — закон действующих масс, кинетические уравнения, характеризующие скорость течения реакции, можно записать в виде:

— мономолекулярные реакции

$$W = kC_A;$$

— бимолекулярные реакции

$$W = kC_A C_B;$$

— тримолекулярные реакции

$$W = kC_A C_B C_\Phi.$$

Зависимость скорости химической реакции от концентрации и температуры может быть записана в виде

$$aA + bB \rightarrow mM + l\Phi,$$

$$W = k_0 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (1.3)$$

где C_A, C_B — концентрации реагентов; a, b — показатели порядка реакции.

Скорости химических реакций и самого процесса горения зависят от кинетики химических реакций, поэтому сам процесс горения называется **кинетическим**.

Скорость протекания химической реакции зависит не только от температуры, но и от давления в зоне реакции и состава смеси. Работников пожарной охраны интересуют, как правило, процессы горения, происходящие при нормальном атмосферном давлении. Однако необходимо заметить, что в физике горения установлено, что скорость химических реакций пропорциональна давлению в степени порядка реакции.

1.2. Общие положения теории о процессах самовоспламенения

В физике горения различают две причины возникновения процесса горения: самовоспламенение и вынужденное (принудительное) воспламенение, которые иногда для краткости называют воспламенением и зажиганием. На практике чаще встречается вторая причина, т.е. вынужденное воспламенение — зажигание.

При рассмотрении условий возникновения реальных процессов горения анализ следует проводить на термодинамическом уровне, позволяющем установить количественные закономерности, связывающие между собой параметры горючей смеси и условий воспламенения.

Процесс самовоспламенения горючей смеси является наиболее научно разработанным и легко описывается математически. Поэтому с его рассмотрения обычно начинают изучение вопросов возникновения процессов горения.

В основе процесса самовоспламенения горючих смесей лежит особенность кинетики химических реакций окисления: неравномерность изменения скорости протекания этих реакций в зависимости от изменения условий, при которых они реализуются.

В химической кинетике различают два типа реакций: медленно развивающиеся во времени («спокойный» тип) при изменении условий протекания и взрывообразно изменяющие скорость течения при самом незначительном изменении какого-либо из определяющих (лимитирующих) условий. Взрывообразное изменение скорости течения реакции сопровождается иногда неожиданными проявлениями в виде вспышек, звуковых эффектов, скачкообразного роста давления или температуры в зоне реакции.

Отличительные особенности течения реакций «спокойного» типа легко определяются при сравнении рис. 1.2—1.4.

В процессе реакции «спокойного» типа концентрация реагентов постепенно снижается, что приводит к уменьшению скорости реакции. При повышении температуры реагирующей смеси происходит плавное увеличение скорости реакции (для реакций, показанных на рис. 1.3, скорость реакции возрастает примерно вдвое на каждые 10°C повышения температуры).

В отличие от реакций «спокойного» типа реакции «взрывного» характера, наоборот, практически не проте-

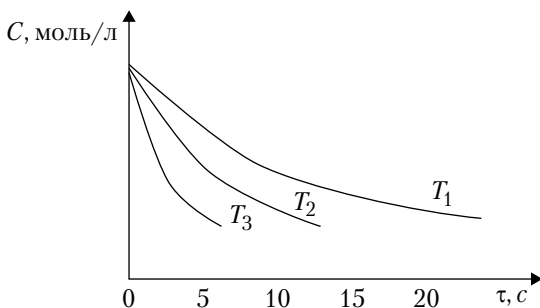


Рис. 1.2. Изменение концентрации реагентов во времени:
 $T_1 < T_2 < T_3$

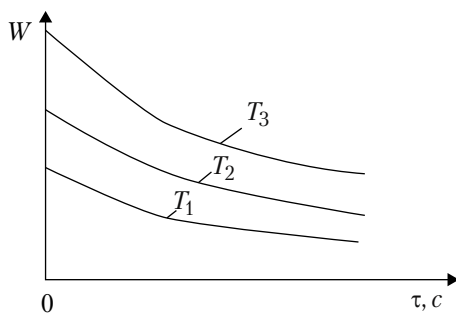


Рис. 1.3. Изменение скорости реакции во времени:
 $T_1 < T_2 < T_3$

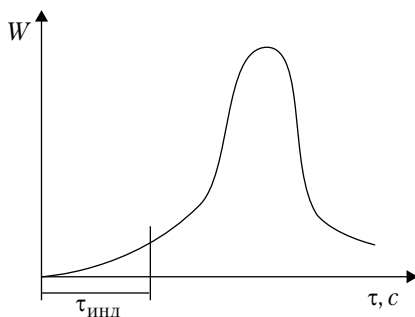


Рис. 1.4. Изменение скорости реакции «взрывного» типа
во времени:

$\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период (время, в течение которого скорость реакции меняется незначительно)

кают при температуре, давлении или концентрации ниже критического значения, при значении выше критического скорость реакции резко возрастает (рис. 1.4 и 1.5).

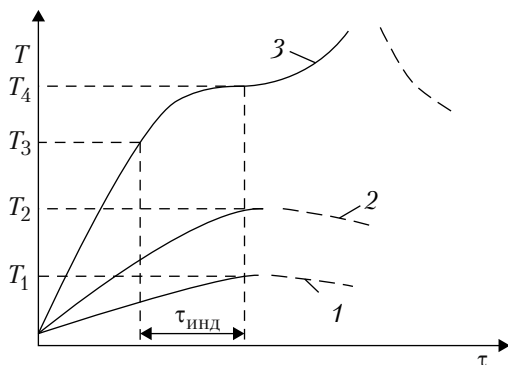


Рис. 1.5. Изменение температуры системы при реакциях «взрывного» типа во времени:

1 — стационарный нагрев горючей смеси до T_1 (воспламенение отсутствует); 2 — предельное состояние на границе воспламенения; 3 — кривая с точкой перегиба, после которой происходит скачок температуры — воспламенение

Особенности кинетики реакции «взрывного» типа были описаны еще во второй половине XIX в. Р. В. Бунзеном и Я. Х. Вант-Гоффом. При изменении температуры или давления в зоне этих реакций скорость их протекания резко меняется. Так, при комнатной температуре и атмосферном давлении смесь водорода с кислородом по составу, близкая к стехиометрическому, не вступает в реакцию в течение многих лет. При повышении температуры смеси скорость реакции практически не возрастает, вплоть до некоторого критического значения (примерно 550°C). При дальнейшем повышении температуры скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом резко возрастает: после повышения температуры смеси всего на несколько градусов выше критической происходит бурное взаимодействие реагентов, скорость химической реакции возрастает почти скачком, давление резко увеличивается и может появиться открытое пламя с одновременным разрушением сосуда (если его прочность окажется недостаточной). Воспламенение сопровождается внезапным резким хлопком, за что эта смесь называется

«гремучей». Такое же резкое изменение скорости некоторых реакций «взрывного» типа можно получить, если увеличить давление смеси при постоянной температуре. При некоторых значениях давления реакция совсем не происходит или она протекает чрезвычайно медленно. Если же поднять давление выше критического значения, реакция пройдет мгновенно, также с хлопком и видимым свечением зоны реакции (рис. 1.6). Иногда такое резкое изменение скорости химических реакций происходит при изменении концентрации реагентов или других параметров системы. Из графиков рис. 1.4—1.6 очевидны две характерные особенности кинетики реакций взрывного типа: наличие периода индукции и существование критических условий. Критическое значение температуры, при которой скорость химической реакции изменяется почти скачком, условно называется *температурой самовоспламенения* (T_4 на рис. 1.5). Скачкообразное изменение скорости протекания многих химических реакций горения часто объясняется цепным характером развития реакции, т.е. зависимостью скорости реакции от концентрации активных центров (атомов и радикалов), образующихся при реакции.

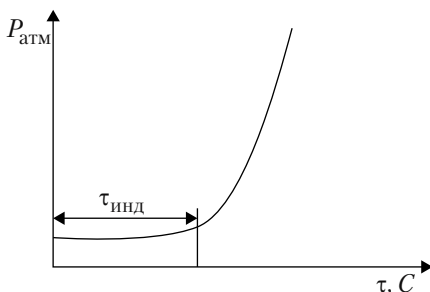


Рис. 1.6. Изменение давления в замкнутом сосуде во времени при реакции взрывного типа

1.3. Цепной механизм самовоспламенения реакционных смесей

Химические реакции окисления (особенно цепные) возникают в результате образования активных частиц. Скорость протекания таких реакций зависит от концентрации этих частиц в зоне горения. В процессе реакции число их может возрасти по двум причинам:

— активные частицы могут возникать в результате повышения скорости теплового движения, однако скорость этого процесса сравнительно мала;

— могут возникать активные центры химической реакции в результате разветвления цепей, когда после элементарного химического акта с участием одного атома или радикала возникают два атома или два химически активных радикала.

Скорость образования активных радикалов пропорциональна концентрации активных веществ. Скорость образования новых активных центров химической реакции пропорциональна их концентрации и определяет основные закономерности кинетики цепных реакций. Параллельно с образованием активных центров реакции происходит их гибель, т.е. дезактивация атомов и радикалов. Скорость гибели активных центров в результате их столкновения со стабильными молекулами или со стенками реакционного сосуда также пропорциональна их концентрации.

Поэтому выражение для изменения концентрации активных центров химической реакции во времени можно записать в виде

$$\frac{dn}{d\tau} = W_0 + fn - gn, \quad (1.4)$$

где n — число активных центров в зоне реакции; W_0 — скорость зарождения активных центров; f — константа скорости разветвления цепей; g — константа скорости обрыва цепей.

Обозначив $f - g = \phi$, получим

$$\frac{dn}{d\tau} = W_0 + \phi n.$$

Изменение внешних условий протекания химической реакции (давления и температуры) вызывает изменение скорости обоих процессов: разветвления f и обрыва цепей g . Причем с ростом или понижением температуры f изменяется значительно быстрее, чем g , так как для гибели активного центра реакции не требуется энергия активации (в отличие от f).

С изменением температуры в зоне реакции знак перед ϕ меняется: при достаточно высоких температурах процесс является разветвленным, развивающимся, при низких — регрессивным, затухающим.

Анализ основного уравнения развития цепных реакций (1.4) показывает возможность осуществления при необходимости цепного механизма процесса воспламенения. Рассмотрим реакцию взаимодействия водорода с кислородом.

Из физической химии протекания реакций окисления известно, что записанная в конечном виде реакция сгорания водорода в кислороде $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ на самом деле протекает через ряд элементарных промежуточных реакций, в которых важную роль играют реакции с участием активных частиц — радикала OH и атомов водорода H и кислорода O :



Таким образом, если в системе водород-кислород появился радикал OH , то, вступив во взаимодействие с молекулой водорода (1.5), он образует молекулу воды, выделив при этом определенное количество тепла, идущее на разогрев окружающей горючей смеси, а главное — создаст новый активный центр химической реакции окисления — атом водорода $\dot{\text{H}}$, который, вступая в реакцию с молекулой кислорода O_2 (1.6), образует уже два новых активных центра химической реакции: радикалы OH и $\ddot{\text{O}}$. Таким образом происходит разветвление цепи химических реакций и, кроме того, вновь выделяется некоторое количество тепла. Оно также идет на повышение температуры в зоне реакции. Наконец, атомарный кислород $\ddot{\text{O}}$, вступая в химическую реакцию взаимодействия с молекулой водорода H_2 (1.7), создает два новых активных центра: гидроксильный радикал OH и активный атом водорода $\dot{\text{H}}$. При образовании нового гидроксила OH происходит разветвление цепи зарождения активных центров и выделяется теплота, которая также идет на повышение температуры реагентов в зоне химической реакции горения.

Анализ промежуточных реакций окисления водорода с кислородом показывает, что реакция (1.5) является продолжением цепи, а две другие ((1.6) и (1.7)) — разветвлением цепи, когда в результате взаимодействия одного активного центра химической реакции ($\dot{\text{H}}$ или $\ddot{\text{O}}$) возни-

кают два новых: $\text{OH}\cdot$ и $\ddot{\text{O}}$; $\text{OH}\cdot$ и $\dot{\text{H}}$. Поэтому достаточно в системе водород-кислород, находящейся внутри концентрационных пределов воспламенения при соответствующих температуре и давлении возникнуть одному атому водорода, чтобы вызвать быстрый рост активных центров химических реакций горения. Образование их прекратится лишь после израсходования исходных реагентов.

Установлено, что на начальных стадиях реакции этой системы химическая энергия реагирующих веществ переходит не столько в тепловую энергию, сколько в химическую энергию образования новых активных частиц (атомов и радикалов) по цепному механизму.

Следует отметить, что геометрия реакционной системы также влияет на константы скорости разветвления и обрыва цепей. При незначительных размерах реакционной системы скорость гибели радикалов на стенках сосуда превышает скорость разветвления цепей. Процесс горения в этом случае протекает с незначительной скоростью. По мере увеличения размеров сосуда скорость разветвления будет нарастать, а скорость гибели радикалов на стенках сосуда снижаться. Соответственно, скорость процесса горения также будет нарастать, и при критическом объеме процесс горения перейдет во взрыв.

1.4. Тепловое самовоспламенение

Для предотвращения самопроизвольного воспламенения горючих смесей, а значит, и предупреждения пожаров и взрывов в результате самовоспламенения необходимо контролировать температуру смеси и знать минимальную температуру этой смеси, при которой бесконечно медленный процесс окисления с накоплением тепла, выделяемого в результате реакции, может перейти во взрывное горение. Зависимость температуры самовоспламенения от вида горючего вещества, состава смеси и других параметров системы устанавливают, используя тепловую теорию самовоспламенения, разработанную Н. Н. Семеновым и его учениками.

Рассмотрим процесс развития экзотермической реакции газопаровоздушных смесей (горючего с окислителем) в закрытом сосуде, стенки которого имеют постоянную температуру T_0 . При $T_0 < T_{\text{кр}} \approx T_{\text{св}}$ реакция окисления практически отсутствует. Если повысим температуру сосуда