

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВЛАДИМИРА ДАЛЯ»

Стахановский инженерно-педагогический институт менеджмента

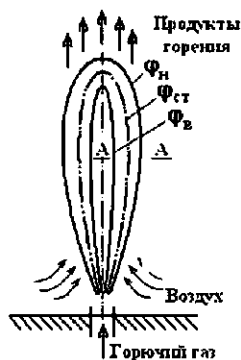
Кафедра технологии производства и охраны труда

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине

«ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА»

для студентов направления подготовки
44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям)



УДК 661.61(62), 622.81(82)

*Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом
ГОУ ВО ЛНР «ЛГУ им. В. ДАЛЯ»
(протокол № от г.)*

Конспект лекций по дисциплине «**Теория горения и взрыва**» для студентов направления подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям). / Сост.: В.И.Сафонов. – **Стаханов**: ГОУ ВО ЛНР «ЛГУ им. В. ДАЛЯ», 2021. – 87 с.

Рассмотрены физические и химические основы процессов горения и взрыва, перечислены виды горения, обоснованы механизмы их возникновения и распространения пламени. Раскрыта сущность показателей пожаровзрывоопасности веществ. Изложены тепловая и цепная теории самовоспламенения и взрыва, теории распространения и прекращения горения, теория детонации, вопросы теории самовозгорания угля, взрывов горючих газов и пыли, газового режима угольных шахт, противопожарной защиты угольных шахт, их подземных и наземных сооружений.

Предназначен для студентов профиля «Безопасность технологических процессов и производств», «Горное дело. Технологическая безопасность и горноспасательное дело».

Составитель: доц. Сафонов В.И.

Ответственный за выпуск: доц. Черникова С.А.

Рецензент: доц. Петров А.Г.

© Сафонов В.И., 2021

© ГОУ ВО ЛНР «ЛГУ им. В. ДАЛЯ», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Лекция 1. Виды и классификация процессов горения. Физико-химические основы горения.....	7
1.1. Общие сведения о процессах горения.....	7
1.2. Классификация горения и взрыва.....	13
1.3. Горение и окисление.....	15
1.4. Понятие о кинетическом и диффузионном горении.....	19
1.5. Дефлаграционное и детонационное горение.....	24
Вопросы для самопроверки.....	27
Лекция 2. Свойства горючих.....	27
2.1. Свойства газов.....	27
2.2. Свойства газовых смесей.....	30
2.3. Свойства жидкостей.....	31
2.4. Свойства сжиженных газов.....	34
2.5. Свойства твердых веществ.....	34
Контрольные вопросы.....	36
Лекция 3. Топлива и их основные характеристики.....	37
3.1. Основные понятия о топливе.....	37
3.2. Теплота сгорания.....	38
3.3. Термохимия, основные решаемые задачи. Закон Гесса.....	39
Контрольные вопросы.....	39
Лекция 4. Горение веществ в различном агрегатном состоянии.....	40
4.1. Особенности горения и взрыва газов.....	40
4.2. Особенности горения жидкостей.....	44
4.3. Жидкое топливо.....	48
4.4. Особенности горения твердых веществ.....	48
4.5. Горение и взрыв пылевых смесей.....	49
4.5.1. Температура самовоспламенения пыли.....	50
4.5.2. Распространение горения в пылевых смесях.....	51
4.5.3. Давление при взрыве пыли.....	53
4.5.4. Факторы, влияющие на взрыв пыли.....	53
Вопросы для самопроверки.....	55
Лекция 5 Взрыв и его разновидности.....	56
5.1 Понятие о взрыве.....	56
5.2 Разновидности взрывов.....	57
5.2.1 Химические взрывы.....	58
5.2.2 Физические взрывы.....	58
5.2.3 Комбинированные взрывы.....	59
5.3 Взрывы в средах.....	61
5.4 Особенности неконтролируемых взрывов.....	61
5.5 Характеристика аварийных взрывов.....	63
Лекция 6. Взрывы горючих газов и пыли. Газовый режим угольных шахт.....	64
6.1. Оценка и предупреждение опасности взрывов горючих газов при пожаре в шахте.....	65
6.1.1 Динамическое воздействие взрыва.....	68

6.1.2 Тепловое воздействие взрыва	70
6.2. Природные и технологические причины взрывов угольной пыли.	
Пылевой режим угольных шахт	71
6.2.1. Взрывчатость пылевоздушных смесей.....	72
6.2.2. Взрывчатость газопылевоздушных (тройных) смесей.....	76
Контрольные вопросы	77
Лекция 7 Экологические проблемы	77
7.1. Токсическое воздействие загрязняющих веществ	78
7.2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) примесей.....	79
7.3. Кислотные дожди.....	80
7.4. Канцерогенные вещества.....	82
7.5. Образование оксидов азота при сжигании топлива	84
Контрольные вопросы	86
Список литературы	87

ВВЕДЕНИЕ

Причинами большинства аварий, катастроф, стихийных бедствий и несчастных случаев служат пожары и взрывы. В основе пожаров и большинства взрывов лежат процессы горения. Знание теоретических основ возникновения и протекания процессов воспламенения, горения и взрыва позволит прогнозировать вероятность возникновения пожара и взрыва в конкретных производственных условиях или ЧС, определять пожаро- и взрывоопасность веществ, технологических процессов и промышленных производств, применять правильные меры, методы и средства защиты от взрывов и тушения пожаров.

Целями освоения учебной дисциплины «Теория горения и взрыва» являются: формирование научного мировоззрения будущих инженеров-педагогов, представлений о современной естественнонаучной картине мира; развитие научных знаний и умений, необходимых и достаточных для понимания явлений и процессов, которые происходят в природе, технике, быту; формирование умения планировать и определять условия, необходимые для проведения исследования; подготовка высококвалифицированного компетентного работника в учебных заведениях профессионального образования и руководителя звена производственных процессов по вопросам теории горения.

Знание основных закономерностей возникновения, протекания и прекращения горения и взрыва позволяет эффективно решать конкретные задачи профилактики и тушения пожаров, а также предотвращения взрывов.

Что такое горение, пожар, взрыв?

Горение – быстро протекающая химическая реакция, которая сопровождается выделением тепла и свечением (пламенем). Пламя – это светящиеся продукты горения. Выделившееся тепло раскаляет продукты горения, и они светятся.

К горению способны вещества в любом агрегатном состоянии: газа, жидкости или твердого тела. Газы – это вещества, не имеющие ни объема, ни формы. Жидкости имеют объем, но не имеют форму. Твердые вещества имеют и объем и форму.

Пожар – неконтролируемое горение вне специального очага, наносящее материальный ущерб.

Взрыв – крайне быстрое химическое или физическое превращение вещества, сопровождающееся выделением большого количества газов, теп-ловой энергии и, как следствие, резким повышением давления и возникнове-нием ударной (взрывной) волны, что приводит в итоге к пожарам, разруше-ниям и травмам людей.

Различают физический, химический и ядерный взрывы, исходя из процессов, которые вызывают взрыв.

Физический взрыв – быстрый переход вещества из одного состояния в другое. Например: взрыв парового котла, когда мгновенно перегретая жидкая вода превращается в пар, или взрыв баллона, когда сильно сжатый негорючий газ мгновенно сбрасывает давление.

Химический взрыв – химическое превращение веществ при горении, когда

в закрытых аппаратах или помещениях воспламеняется смесь горючего вещества и окислителя. Чаще всего окислителем служит кислород воздуха.

Ядерный взрыв – это мгновенное высвобождение атомной энергии радиоактивных веществ.

Мы в нашем курсе будем рассматривать только процессы, происходящие при химическом взрыве, т.е. горении.

Теория горения и взрыва основана на законах физики, химии, химической термодинамики, физической химии.

Фундаментальной базой ТГВ является молекулярно-кинетическая теория газов, потому что горение газов, жидкостей и большинства твердых веществ протекает в газовой фазе. А молекулярно-кинетическая теория позволит представить физический смысл явлений в газах с точки зрения атомно-молекулярной теории строения веществ с помощью движения газовых частиц. Согласно этой теории молекулы газа находятся в постоянном движении. Каждая частица обладает определенной кинетической энергией, которая и определяет взаимосвязь температуры, объема, давления, массы газов и др.

Теория – в переводе с греческого означает «исследование, наблюдение». Это система логических научных обобщений опыта, который люди пытаются отражать объективные закономерности развития природы.

Основой любой науки является опыт, эксперимент. На основе обобщения полученных данных находят закономерность, которую называют правилом, принципом, законом. А установленную закономерность объясняет теория, которая отвечает на вопрос: «Почему это так происходит?».

Таким образом, теория абстрактно выражает внутреннюю сущность закономерностей и явлений и объясняет их. Надо только помнить, что теория оправдывается лишь в рамках условий, в которых проводились опыты. Можно, и всегда делаются попытки распространить теорию на более широкую область применения, но тогда это должно быть подтверждено практикой.

Сущность теории объясняется чаще всего с помощью моделей. Модели бывают физические, химические и математические.

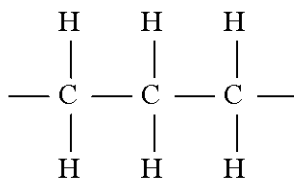
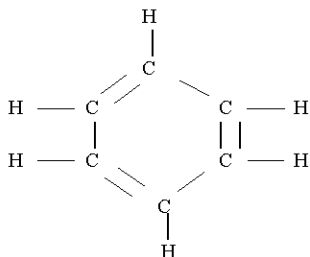
Физические модели, например, объясняют строение кристаллических решеток, или молекул с помощью шаров.

Химические модели, например, объясняют состав и взаимосвязь молекул с помощью химических формул:

Вода: H_2O , или H-O-H, но не H-H-O;

Перекись водорода: H_2O_2 , или H-O-O-H;

Бензол: C_6H_6 , или Полиэтилен: $n(CH_2)$, или

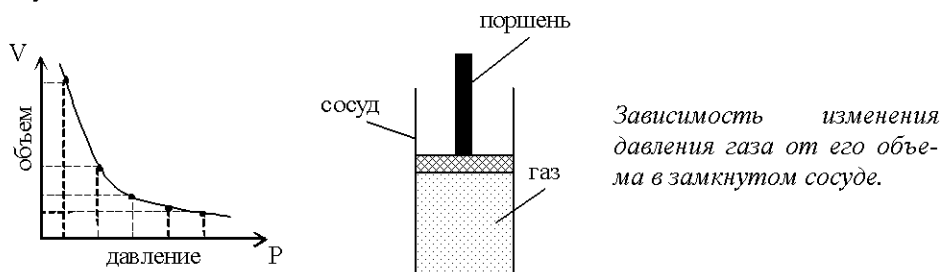


т.е. только такой структурной формулой объясняется строение молекулы воды или бензола. При этом черточки означают химические связи (валентность) между атомами.

Другой пример: химическая модель горения водорода в виде химических уравнений: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с законом сохранения материи (атомов).

Математические модели с помощью математических уравнений. И чаще всего математическое объяснение внутренних аналогий с помощью уравнений и называют теорией.

Например: экспериментаторы выявили в опытах закономерность изменения давления какого-то газа от его объема в замкнутом сосуде и построили графическую зависимость:



Графическая зависимость может быть выражена прямой линией, параболой, гиперболой, экспонентой, которые описываются математически в виде уравнений.

В нашем случае после математической обработки получаем закон Бойля-Мариотта:

$$PV = \text{const}$$

т.е. при неизменных температуре (Т) и массе вещества (М) произведение давления (Р) на объем есть постоянная величина.

Кстати, это один из основных законов молекулярно-кинетической энергии газов.

Лекция 1.

Виды и классификация процессов горения.

Физико-химические основы горения

План лекции

1. Общие сведения о процессах горения.
2. Классификация горения и взрыва.
3. Горение и окисление.
4. Понятие о кинетическом и диффузионном горении.
5. Дефлаграционное и детонационное горение.

1.1. Общие сведения о процессах горения

Что такое горение, пожар, взрыв? **Горением** называется быстро протекающая химическая реакция, которая сопровождается выделением тепла и свечени-

ем (пламенем). Пламя – это светящиеся продукты горения. Выделившееся тепло раскаляет продукты горения, и они светятся.

К горению способны вещества в любом агрегатном состоянии: газа, жидкости или твердого тела. Газы – это вещества, не имеющие ни объема, ни формы. Жидкости имеют объем, но не имеют форму. Твердые вещества имеют и объем, и форму.

Пожаром называется неконтролируемое горение вне специального очага, наносящее материальный ущерб.

Взрыв – это крайне быстрое химическое или физическое превращение вещества, сопровождающееся выделением большого количества газов, тепловой энергии и, как следствие, резким повышением давления и возникновением ударной (взрывной) волны, что приводит в итоге к пожарам, разрушениям и травмам людей.

Различают физический, химический и ядерный взрывы исходя из процессов, которые вызывают взрыв.

Физический взрыв происходит при быстром переходе вещества из одного состояния в другое. Например: взрыв парового котла, когда мгновенно перегретая жидкая вода превращается в пар, или взрыв баллона, когда сильно сжатый негорючий газ мгновенно сбрасывает давление.

Химический взрыв – это химическое превращение веществ при горении, когда в закрытых аппаратах или помещениях воспламеняется смесь горючего вещества и окислителя. Чаще всего окислителем служит кислород воздуха.

Ядерный взрыв – это мгновенное высвобождение атомной энергии радиоактивных веществ.

В нашем курсе мы будем рассматривать только процессы, происходящие при химическом взрыве, т.е. горении.

Теория горения и взрыва основана на законах физики, химии, химической термодинамики, физической химии.

Фундаментальной базой ТГВ является молекулярно-кинетическая теория газов, потому что горение газов, жидкостей и большинства твердых веществ протекает в газовой фазе. А молекулярно-кинетическая теория позволит представить физический смысл явлений в газах с точки зрения атомно-молекулярной теории строения веществ с помощью движения газовых частиц. Согласно этой теории молекулы газа находятся в постоянном движении. Каждая частица обладает определенной кинетической энергией, которая и определяет взаимосвязь температуры, объема, давления, массы газов и др.

Теория – в переводе с греческого означает «исследование, наблюдение». Это система логических научных обобщений опыта, которым люди пытаются отражать объективные закономерности развития природы.

Основой любой науки является опыт, эксперимент. На основе обобщения полученных данных находят закономерность, которую называют правилом, принципом, законом. А установленную закономерность объясняет теория, которая отвечает на вопрос: «Почему это так происходит?».

Таким образом, теория абстрактно выражает внутреннюю сущность закономерностей и явлений и объясняет их. Надо только помнить, что теория оправдывается лишь в рамках условий, в которых проводились опыты. Можно распро-

странить теорию на более широкую область применения, но тогда это должно быть подтверждено практикой.

Сущность теории объясняется чаще всего с помощью моделей. Модели бывают физические, химические и математические.

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

Химические модели, например, объясняют состав и взаимосвязь молекул с помощью химических формул.

Математические модели объясняют происходящие процессы с помощью математических уравнений. И чаще всего математическое объяснение внутренних аналогий с помощью уравнений и называют теорией.

В настоящее время горение является основным источником энергии. Отметим, что более 85 % потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение, большинство современных технологий основано на использовании горения. Количественное описание этого явления представляет не только чисто научный интерес, но также имеет большое практическое значение. Изучение огня как практической проблемы для первобытного человека началось в каменном веке.

По данным археологии, люди начали пользоваться огнем для обогрева и приготовления пищи 600 тыс. лет назад, а научились получать огонь – 30 тыс. лет назад. Порох был изобретен в Китае, а также использовался в Японии более трех тысяч лет назад. Огню отводилось значительное место в ранних мифах и легендах, например, в греческом мифе о Прометее, похитившем огонь у богов и отдавшем его людям.

Первые научные представления относительно пламени были сформулированы, по-видимому, греческим философом Гераклитом, считавшим, что огонь является одним из основных веществ. Из первых теорий, пытавшихся объяснить сущность процесса горения, следует отметить теорию флогистона. Эта теория сыграла известную роль в развитии химии и, в частности, в изучении процесса горения. Она появилась в XVII в. с развитием металлургии.

По этой химической теории все вещества, способные гореть, содержат особое вещество – флогистон, которое выделяется при горении (флогистон – по-гречески «горючий» – флогистос). Процесс горения по этой теории заключается в разложении вещества на флогистон и остаток – землю. Считалось, что в угле, сере, водороде содержится больше флогистона, чем в металлах. Однако ряд явлений, сопровождающих процесс горения, эта ошибочная теория объяснить не могла. Выделить чистый флогистон и изучить его, разумеется, также не удалось. Поэтому теория флогистона из фактора прогресса в развитии химии превратилась в его тормоз. Большинство химиков того времени придерживались теории флогистона. Английский ученый Роберт Бойль считал, что при нагревании металлов «огненная материя» соединяется с металлами и превращает их в окалину. Так как вес окалины больше веса металла, из которого она получена, то, по мнению Бойля, флогистон имеет вес.

Впервые теорию флогистона опроверг великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711–1765 гг.). Он провел большое количество опытов с прокаливанием свинца и олова в открытых и запаянных сосудах. В этих опытах проводилось

взвешивание вещества до и после прокаливания. При этом было показано, что металлы при прокаливании соединяются с воздухом и увеличиваются в весе. Прокаливая металл в запаянном сосуде, М. В. Ломоносов заметил, что хотя на металле и образуется окалина, но общий вес сосуда с металлом остается неизменным. М. В. Ломоносов показал, что флогистон не проникает сквозь стекло запаянного сосуда, а окалина образуется за счет присоединения к металлу воздуха, находящегося в сосуде. Своими опытами М. В. Ломоносов выявил не только сущность процесса горения, но и установил основной закон современной химии – закон сохранения массы вещества (1756). Позднее, в 1773 г. Лавуазье повторил опыты М. В. Ломоносова и показал, что только часть воздуха соединяется с металлом, причем эта часть содержит 20 % от объема воздуха, т.е. составляет долю кислорода в воздухе. Среди ученых, живших и работавших до начала XX в., наибольший вклад в развитие науки о горении внесли П. Бертелло, Р. Бунзен, Р. Бэкон, А. Лавуазье, М. В. Ломоносов, В. А. Михельсон, М. Фарадей, С. Чепмен и др.

В XX в. наука о горении и основанные на ней технологии стали быстро развиваться. В 1926 г. американский инженер Р. Годдард разработал, испытал и получил патент на первую ракету с жидким топливом. Примерно в это же время в СССР Ф. А. Цандер создал и испытал ракетные двигатели на жидком топливе. В 1932 г. в Москве С. П. Королевым была создана группа специалистов по изучению реактивного движения – ГИРД. В августе 1933 г. была запущена первая советская жидкостная ракета ГИРД-09, а в ноябре 1933 г. – ГИРД-10. Эти работы были продолжены С. П. Королевым, В. П. Глушко и другими учеными уже после войны. В результате СССР стал пионером в освоении космоса. Бурными темпами наука о горении начала развиваться после Второй мировой войны.

Основополагающий вклад в науку о горении был внесен академиком Н. Н. Семеновым, который получил Нобелевскую премию по физике за открытие цепных разветвленных реакций, играющих определяющую роль в горении и взрыве. Н. Н. Семенов основал Институт химической физики АН СССР, который в области горения на протяжении многих лет занимает ведущее положение. Выдающимся ученым в области горения был академик Я. Б. Зельдович (трижды Герой Социалистического Труда). Вклад в науку о горении Я. Б. Зельдовича настолько велик, что мировое сообщество по горению учредило золотую медаль его имени за достижения в науке о горении, которая вручается каждые два года на международных симпозиумах по горению.

На стыке химической кинетики и науки о горении плодотворно работали К. К. Андреев, А. Ф. Беляев, В. В. Воеводский, А. А. Ковальский, В. Н. Кондратьев, П. Ф. Похил, Д. А. Франк-Каменецкий, Ю. Б. Харитон и многие другие выдающиеся советские ученые. За рубежом наука о горении интенсивно развивается в США, где сложились крупные научные школы исследователей, возглавляемые Ф. А. Вильямсом, Т. Карманом, Б. Льюисом, А. К. Оппенгеймером, М. Саммерфильдом, Г. Эльбе. Из европейских ученых в области физики горения можно отметить М. Баррера, А. Г. Гейдона, Луиджи де Лука, Д. В. Сполдинга и др.

Процессы горения жидких, твердых и газообразных топлив широко используются практически во всех отраслях современной техники и технологии. Отметим наиболее важные направления использования процессов горения.

Наиболее важную роль процессы горения играют в теплоэнергетике. Тепловые электростанции используют энергию горения угля, горючих газов и жидких углеводородов.

В технологии получения черных и цветных металлов, стекла, керамики, цемента и других необходимых материалов также используется энергия горения для нагрева и плавления соответствующих компонентов и сырья.

Артиллерия, стрелковое оружие и другие виды вооружений используют в качестве источника энергии взрывчатые вещества различных классов.

Большое народнохозяйственное значение имеют взрывные технологии, применяемые для добычи угля и других полезных ископаемых, при строительных работах (возведение плотин, прокладка туннелей и т.д.), при разрушении ледяных заторов.

Важным направлением в науке о горении являются экологические аспекты горения, получившие большое развитие в последнее время. К ним относятся технология сжигания бытовых отходов, изучение механизмов образования экологически вредных продуктов сгорания (оксиды азота, сажа, соединения хлора). Эти исследования позволяют найти условия, при которых концентрация токсичных веществ в выбросах минимальна.

Одним из важнейших направлений науки о горении является изучение пожаров (в жилых помещениях, лесных массивов и т.д.) и разработка методов пожаротушения. Для тушения пожаров используются как физические, так и химические способы, которые способствуют обрыву цепей химической реакции горения.

Отдельно следует отметить роль процессов горения в двигателестроении, авиации и ракетной технике. Процессы горения используются для получения движущей энергии различных транспортных средств, начиная от паровоза и вплоть до современных ракетных двигателей, автомобилей, самолетов, судов и т.д.

Помимо жидкостных ракетных двигателей, в которых в качестве горючего используются несимметричный диметилгидразин (гептил) или жидкий водород, а в качестве окислителя - азотная кислота или жидкий кислород, в СССР, США, Японии, Китае, Западной Европе получили развитие ракетные двигатели на твердом топливе. В качестве твердого топлива, способного к самостоятельному горению, чаще всего используется смесь полимерного горючего и порошкообразного окислителя, например, перхлората аммония. Основной задачей при создании топлива является получение наиболее высокого удельного импульса (отношение тяги двигателя к массовому секунднему расходу топлива), достигаемого при наиболее высокой температуре и наименьшем молекулярном весе продуктов сгорания. С этой целью в состав твердых ракетных топлив добавляют порошки легких металлов - алюминия или магния. Изучение горения таких сложных систем представляет серьезную задачу в современной физике горения.

Наука о горении продолжает развиваться. В последние годы появились новые направления в науке о горении и технологии, основанные на нем. Это самораспространяющийся высокотемпературный синтез - процесс перемещения волны химической реакции по смеси твердых дисперсных реагентов с образованием твердых конечных продуктов. Данная технология позволяет синтезировать но-

вые материалы и вещества с особыми свойствами. Можно назвать еще целый ряд технологий, число которых постоянно пополняется, где процессы горения и взрыва играют определяющую роль.

Несмотря на длинную историю, количественное описание процессов горения стало развиваться сравнительно недавно. Это связано со сложностью явления, которое включает в себя целый ряд химических реакций, а также такие аспекты, как течение газа, теплопроводность и диффузионный перенос веществ. В последние годы экспериментальная техника и техника компьютерного моделирования поднялись до такого высокого уровня, что многие проблемы горения могут быть описаны количественно.

Основные понятия физики горения и взрыва

Горение – это сложный физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением тепла, ярким свечением и тепломассообменом с окружающей средой.

Согласно современной физико-химической теории горения, процесс горения – это реакции, связанные с быстрым превращением и тепловым или диффузионным ускорением.

Различают три основных вида самоускорения химических реакций при горении: тепловое, цепное и цепочно-тепловое (комбинированное). Другими словами, горение – это экзотермическая реакция, протекающая в условиях ее прогрессивного самоускорения.

Для возникновения и протекания процесса горения необходимы следующие условия:

- наличие в определенный момент в данной точке пространства горючего вещества, окислителя и источника зажигания;
- горючее и окислитель должны находиться в определенном количественном соотношении;
- источник зажигания должен обладать достаточной энергией.

В большинстве случаев горение происходит в результате экзотермического окисления вещества, способного к горению (горючего), некоторым окислителем (кислородом воздуха, хлором, закисью азота и т.д.). При этом в процессе участвуют два основных компонента – горючее и окислитель. По этому механизму происходит горение газов, нефти, бензина, керосина, древесины, торфа и других горючих веществ – углеводородов, содержащих в химической формуле углерод и водород.

Однако процесс горения может протекать не только при реакциях соединения горючего вещества с окислителем, но и при других реакциях, связанных с выделением значительного количества теплоты и с быстрым химическим превращением. К ним относятся разложение взрывчатых веществ и озона, взаимодействие оксидов натрия и бария с диоксидом углерода, распад ацетиленов и т.д.

Горение может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения (например, бурта зерна или торфяника), либо инициировано зажиганием (свеча автомобильного двигателя, спичка, искра короткого замыкания, раскаленные капли металла при электросварке и т.д.). Переход первоначально медленной химической реакции в режим горения обусловлен нелинейной зависимостью скорости реакции от температуры, определяемой законом Аррениуса.

Горение представляет собой комплекс взаимосвязанных химических и физических процессов. Важнейшие процессы при горении – это теплоперенос и массоперенос (перенос теплоты и вещества). Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага пламени перемещаться по всей горючей смеси путем передачи теплоты или путем диффузионного переноса нагретых частиц из зоны горения в свежую смесь. В первом случае механизм распространения пламени называется тепловым, во втором – диффузионным. Обычно горение протекает по комбинированному механизму, включающему как теплообмен, так и диффузию горючих компонентов и продуктов горения.

Для процессов горения характерно наличие критических условий возникновения и распространения пламени – некоторых фиксированных значений давления, температуры, размеров системы, состава горючей смеси и т.д., при достижении которых происходит воспламенение смеси, распространение пламени или его погасание. Во всех случаях для процесса горения характерны три стадии – возникновение, распространение и погасание пламени.

1.2. Классификация горения и взрыва

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ все вещества и материалы по способности к горению (горючести) делятся на три группы:

- горючие – способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления;
- трудногорючие – способные возгораться в воздухе от источников зажигания, но не способные гореть после его удаления;
- негорючие вещества – неспособные к горению в воздухе.

Окислителями в процессах горения могут быть: кислород (воздух), озон, перекиси, вещества богатые кислородом (нитросоединения, азотная кислота, перхлораты), галогены. Таким образом, класс веществ, выступающих в качестве окислителей, весьма обширный.

В качестве горючего, способного взаимодействовать с окислителем, также могут быть многие вещества: большинство металлов в свободном виде, сера элементарная и связанная (H_2S , FeS), окись углерода, водород и огромное число органических соединений.

Однако наибольшее практическое значение в качестве окислителя приобрел кислород (воздух), в а качестве горючего – углеводородные вещества (природный газ, нефть, угли, сланцы, торф и т.п.). Процессы сжигания этих горючих в среде кислорода являются и наиболее изученными.

В зависимости от количественного соотношения горючего и окислителя различают три разновидности горючих смесей:

- стехиометрическая смесь, которая не содержит в избытке ни горючего компонента, ни окислителя;
- богатая смесь, содержащая в избытке горючее;
- бедная смесь, содержащая в избытке окислитель.

Наиболее вероятные источники зажигания в условиях производства:

- открытый огонь и раскаленные продукты горения;
- нагретые до высокой температуры поверхности технологического оборудования;

- тепловое проявление механической и электрической энергии;
- тепловое воздействие химических реакций, а также результаты жизнедеятельности микроорганизмов.

В некоторых случаях источником зажигания смеси могут служить лучи света (например, для смесей $\text{CO} + \text{Cl}_2$; $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$), или вода для щелочных металлов.

По внешнему виду (признаку) горение может происходить и без пламени, т.е. оно может быть пламенным или беспламенным (тлением).

Классификация процессов горения

По разным признакам и особенностям процессы горения можно разделить на следующие виды.

По агрегатному состоянию горючего вещества:

- горение газов;
- горение жидкостей и плавящихся твердых веществ;
- горение неплавящихся твердых пылевидных и компактных веществ.

В зависимости от агрегатного состояния горючего вещества различают горение газов, жидкостей, пылевидных и компактных твердых веществ.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89:

1. Газы – это вещества, критическая температура которых менее $50 \text{ } ^\circ\text{C}$. $T_{\text{кр}}$ – это минимальная температура нагрева 1 моль вещества в закрытом сосуде, при котором оно полностью превращается в пар.

2. Жидкости – это вещества с температурой плавления (каплепадения) менее $50 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3. Твердые вещества – это вещества с температурой плавления (каплепадения) более $50 \text{ } ^\circ\text{C}$.

4. Пыли – это измельченные твердые вещества с размером частиц менее $0,85 \text{ мм}$.

По фазовому составу компонентов:

– гомогенное (однородное) горение газо- и парообразных горючих веществ в среде газообразного окислителя;

– гетерогенное (неоднородное) горение жидких и твердых горючих веществ и материалов в среде газообразного окислителя или горение жидких горючих в жидких окислителях;

– горение взрывчатых веществ (переход вещества из конденсированного состояния в газообразное).

По подготовленности горючей смеси:

- диффузионное горение (пожар);
- кинетическое горение (взрыв).

По динамике фронта пламени:

- стационарное;
- нестационарное.

Всем известно, что не так просто разжечь даже бытовую печь с дровами (и тем более с каменным углем). Гораздо сложнее запустить топку с кипящим слюем или металлургическую печь. Время такой процедуры может измеряться десятками часов или сутками. Гашение металлургической печи (например, для планового ремонта) тоже происходит с выполнением жестких требований, нарушение которых может привести к застыванию в печи металлического «козла».

Некоторые устройства с горением (например, химические реакторы непрерывного действия или регулируемые твердотопливные газогенераторы) могут иметь два или больше стационарных режима работы, и нестационарный переход с одного режима на другой создает проблему удержания (на время перехода) параметров процесса в заданных границах (рис. 1.2). Наконец, в некоторых условиях стационарный процесс может оказаться неустойчивым, возникают и развиваются возмущения всех параметров процесса. В ракетном двигателе это может привести к звуковым или ультразвуковым колебаниям с возможностью разрушения двигателя. Наблюдались такие эффекты и в химических реакторах. Иногда неустойчивость развивается в режим установившихся колебаний (с постоянной амплитудой и частотой), называемый автоколебательным режимом. Известно использование таких режимов работы твердотопливных ракетных двигателей для создания мощных звуковых и ультразвуковых свистков, распугивающих птиц на аэродромах.

По характеру движения газов:

- ламинарное;
- турбулентное.

По степени сгорания горючего вещества:

- полное;
- неполное.

По скорости распространения пламени:

- нормальное;
- дефлаграционное;
- детонационное.

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

Для **дефлаграционного горения** характерна передача тепла от слоя к слою, а пламя, возникающее в нагретой и разбавленной активными радикалами продуктами реакции смеси, перемещается в направлении исходной горючей смеси. Это объясняется тем, что пламя как бы становится источником, который выделяет непрерывный поток тепла и химически активных частиц. В результате этого фронт пламени перемещается в сторону горючей смеси.

Дефлаграционное горение подразделяется на ламинарное и турбулентное. Скорость ламинарного горения зависит от состава смеси, начального давления и температуры, а также кинетики химических превращений. Скорость распространения турбулентного пламени, помимо перечисленных факторов, зависит от скорости потока, степени и масштабов турбулентности.

Детонационное горение свойственно для бризантных взрывчатых веществ, применяемых в различных отраслях промышленности (например, в горнодобывающей, строительстве) и в военном деле.

1.3. Горение и окисление

При соединении горючих веществ с кислородом всегда выделяется теплота, но не все эти реакции протекают в виде горения. Например, окисление этилового спирта в уксусный альдегид нельзя назвать горением. В этом случае скорость

реакции невелика, и количество выделяемой теплоты недостаточно для нагревания продуктов реакции до свечения. Если каким-либо способом увеличить скорость реакции и, следовательно, выделение теплоты, то процесс окисления веществ может перейти в горение. Следовательно, горение относится к процессу окисления и характеризуется только высокой скоростью реакций и значительным тепловым эффектом.

В дальнейшем будем различать процессы окисления и горения по внешним признакам: окисление – это процесс соединения горючего вещества с кислородом без выделения света, т.е. без пламени или накала вещества; горение – это процесс окисления с появлением пламени или накала вещества.

Появление пламени или накала вещества в процессе окисления всегда является результатом значительного теплового эффекта реакции. Излучение света в процессе горения – это результат перехода химической энергии реагирующих веществ в тепловую реакцию промежуточных и конечных продуктов реакции.

Условия, необходимые для горения

Горение веществ возможно только при наличии горючего вещества, кислорода воздуха (или другого окислителя) и достижения температуры, способной вызвать процесс горения.

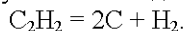
Воздух и горючее вещество составляют систему, способную гореть, а температурные условия обуславливают возможность самовоспламенения и горения системы. При установившемся режиме горения изменение состава системы и температурных условий ведет к изменению скорости горения или его прекращению. Например, изменение концентрации горючего вещества в газовых или пылевых смесях первоначально изменяет скорость горения в ту или иную сторону, а затем ведет к уменьшению скорости и прекращению горения.

Из составных частей воздуха в горении участвует только кислород. Азот и редкие газы, находящиеся в воздухе, в этом процессе не участвуют. Изменяя концентрацию кислорода в воздухе, можно изменить скорость горения веществ. Наибольшая скорость горения получается при горении вещества в чистом кислороде, наименьшая (прекращение горения) – при содержании 14... 15 % кислорода.

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

Окислителями служат: кислород, озон, галогены (F, Cl, Br, J), закись азота (NO_2), аммиачная селитра (NH_4NO_3) и др. У металлов окислителями могут быть также CO_2 , H_2O , N_2 .

В некоторых случаях горение возникает при реакциях разложения веществ, полученных в эндотермических процессах. Например, при распаде ацетилена:



Экзотермические реакции – это реакции, проходящие с выделением тепла.

Эндотермические реакции – это реакции, проходящие с поглощением тепла.

Например:

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$ – экзотермическая реакция;

$2\text{H}_2\text{O} + Q = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ – эндотермическая реакция,

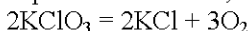
где Q – тепловая энергия.

Таким образом, эндотермические реакции могут протекать только с внесением внешней тепловой энергии, т.е. при нагреве.

Горение веществ может происходить за счет кислорода, находящегося в составе других веществ, способных легко его отдавать. Такие вещества называются окислителями. Приведем наиболее известные окислители:

- бертолетова соль (KClO_3);
- калийная селитра (KNO_3);
- натриевая селитра (NaNO_3);
- нитрат аммония (NH_4NO_3);
- марганцево-кислый калий (KMnO_4);
- перхлорат аммония (NH_4ClO_4).

В составе окислителей содержится кислород, который может быть выделен путем разложения соли, например:



Разложение окислителей происходит при нагревании, а некоторых из них даже под воздействием сильного удара. Для того, чтобы вещество горело за счет кислорода окислителя, необходимо как горючее, так и окислитель измельчить и тщательно перемешать для увеличения площади соприкосновения реагирующих веществ. Горение таких смесей происходит с большой скоростью, так как кислород в момент выделения находится в атомарном состоянии. Пример таких смесей – черный порох, термит, пиротехнические составы, смесевые твердые ракетные топлива.

Для прекращения горения необходимо нарушить вызывающие его условия. Так, при тушении водой происходит охлаждение горящего вещества и уменьшение концентрации горючих газов за счет образования паров воды. При тушении нефти пеной прекращается подача теплоты от пламени к нефти и затрудняется его поступление в зону горения.

Продукты горения

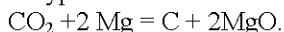
Продукты горения - это газообразные, жидкие или твердые вещества, образующиеся в процессе горения. Состав продуктов сгорания зависит от состава горящего вещества и от условий его горения. Органические и неорганические горючие вещества состоят, главным образом, из углерода, кислорода, водорода, серы, фосфора и азота. Из них углерод, водород, сера и фосфор способны окисляться при температуре горения и образовывать продукты горения: CO , CO_2 , SO_2 , P_2O_5 . Азот при температуре горения не окисляется и выделяется в свободном состоянии, а кислород расходуется на окисление горючих элементов вещества. Все указанные продукты сгорания (за исключением окиси углерода CO) в дальнейшем гореть больше не способны. Они образуются при полном сгорании, т.е. при горении, которое протекает при доступе достаточного количества воздуха и при высокой температуре.

При неполном сгорании органических веществ в условиях низких температур и недостатка воздуха образуются более разнообразные продукты - окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные химические со-

единения. Они получают при частичном окислении как самого горючего, так и продуктов его сухой перегонки (пиролиза). Эти продукты образуют едкий и ядовитый дым. Кроме того, продукты неполного горения сами способны гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси. Такие взрывы бывают при тушении пожаров в подвалах, сушилках и в закрытых помещениях с большим количеством горючего материала. Рассмотрим кратко свойства основных продуктов горения.

Углекислый газ

Углекислый газ или двуокись углерода (CO_2) - продукт полного горения углерода. Не имеет запаха и цвета. Плотность его по отношению к воздуху $\rho = 1,52$. Плотность углекислого газа при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ и при нормальном давлении $p = 760$ мм ртутного столба равна $1,96 \text{ кг/м}^3$ (плотность воздуха при этих же условиях равна $\rho = 1,29 \text{ кг/м}^3$). Углекислый газ хорошо растворим в воде (при $T = 15^\circ\text{C}$ в одном литре воды растворяется один литр газа). Углекислый газ не поддерживает горение веществ, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов. Горение магния, например, происходит в атмосфере углекислого газа по уравнению



Токсичность углекислого газа незначительна. Концентрация углекислого газа в воздухе $1,5\%$ безвредна для человека длительное время. При концентрации углекислого газа в воздухе, превышающей $3-4,5\%$, нахождение в помещении и вдыхание газа в течение получаса опасно для жизни. При температуре $T = 0^\circ\text{C}$ и давлении $p = 3,6$ МПа углекислый газ переходит в жидкое состояние. Температура кипения жидкой углекислоты составляет $T = -78^\circ\text{C}$. При быстром испарении жидкой углекислоты газ охлаждается и переходит в твердое состояние. Как в жидком, так и твердом состоянии капли и порошки углекислоты применяются для тушения пожаров.

Оксид углерода

Оксид углерода или угарный газ (CO) - продукт неполного сгорания углерода. Этот газ не имеет запаха и цвета, поэтому особо опасен. Относительная плотность $\rho = 0,97$. Плотность угарного газа при $T = 0^\circ\text{C}$ и $p = 760$ мм рт. ст. составляет $1,25 \text{ кг/м}^3$. Этот газ легче воздуха и скапливается в верхней части помещения при пожарах. В воде оксид углерода почти не растворяется. Способен гореть и с воздухом образует взрывчатые смеси. Угарный газ при горении дает пламя синего цвета. Угарный газ является очень токсичным. Вдыхание воздуха с концентрацией угарного газа $0,4\%$ смертельно для человека. Стандартные противогазы от угарного газа не защищают, поэтому при пожарах применяются специальные фильтры или кислородные изолирующие приборы.

Сернистый газ

Сернистый газ (SO_2) - продукт горения серы и сернистых соединений. Бесцветный газ с характерным резким запахом. Относительная плотность сернистого газа $\rho = 2,25$. Плотность этого газа при $T = 0^\circ\text{C}$ и $p = 760$ мм рт. ст. составляет $2,9 \text{ кг/м}^3$, т.е. он намного тяжелее воздуха. Сернистый газ хорошо растворяется в воде, например, при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ в одном литре воды растворяется восемьдесят литров SO_2 , а при $T = 20^\circ\text{C}$ - сорок литров. Сернистый газ горение не поддерживает. Действует раздражающим образом на слизистые оболочки

дыхательных путей, вследствие чего является очень токсичным.

Дым

При горении многих веществ, кроме рассмотренных выше продуктов сгорания, выделяется дым – дисперсная система, состоящая из мельчайших твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в каком-либо газе. Диаметр частиц дыма составляет 10^{-4} – 10^{-6} см (от 1 до 0,01 мкм). Отметим, что 1 мкм (микрон) равен 10^{-6} м или 10^{-4} см. Более крупные твердые частицы, образующиеся при горении, быстро оседают в виде копоти и сажи. При горении органических веществ дым содержит твердые частицы сажи, взвешенные в CO_2 , CO , N_2 , SO_2 и других газах. В зависимости от состава и условий горения вещества получаются различные по составу и по цвету дымы. При горении дерева, например, образуется серовато-черный дым, ткани – бурый дым, нефтепродуктов – черный дым, фосфора – белый дым, бумаги, соломы – беловато-желтый дым.

1.4. Понятие о кинетическом и диффузионном горении

Для создания теоретических основ конкретного процесса горения важно понять, какой процесс – физический или химический – является лимитирующим, самым медленным, определяющим скорость всего процесса в целом. Для ускорения всего процесса горения нужно ускорить прежде всего лимитирующий процесс.

Область горения, в которой время сгорания зависит только от скорости химической реакции между кислородом и горючим, называется кинетической. В кинетической области осуществляется, например, тление древесного угля или древесины. Так как тление происходит при низкой температуре, скорость реакции настолько мала, что скорость диффузии кислорода к поверхности обычно опережает скорость взаимодействия кислорода. В данном примере лимитирующей стадией является химическая реакция, так как она самая медленная.

Область горения, в которой скорость процесса зависит только от времени, необходимого для возникновения физического контакта кислорода и горючего или от скорости другого физического процесса, называется диффузионной.

Горение жидкого топлива происходит обычно в диффузионной области. При горении жидкого топлива лимитирует скорость испарения (а горит, как сказано выше, только испарившееся вещество). Если требуется ускорить весь процесс горения, то нужно создать условия для лучшего испарения.

Для гомогенных процессов лимитирующая стадия зависит от общего давления смеси. При высоком давлении частота столкновений реагирующих частиц очень большая, поэтому лимитировать может скорость химической реакции. В этом случае горение происходит в кинетической области.

В газовых смесях процесс может протекать также в диффузионной области, если общее давление низкое, так как самой медленной стадией будет взаимная диффузия и столкновение реагирующих частиц. Между этими крайними случаями есть область промежуточных давлений, при которых важны оба процесса – и химический, и физический.

В диффузионной области происходит также горение газа, выходящего из трубы. В этих случаях смесь паров и газов с воздухом образуется во время горения в результате диффузии кислорода к молекулам горючего.

При интенсивном высокотемпературном горении твердого топлива обычно лимитирует диффузия кислорода к поверхности топлива и отвод продуктов от поверхности. В таком процессе горения антрацита, кокса или древесного угля, когда температура на поверхности высокая, скорость реакции очень большая. В этом случае скорость подхода кислорода к поверхности отстает от скорости химической реакции.

Процесс горения зависит от множества условий, главнейшим из которых являются:

- состав горючей смеси;
- давление в зоне горения;
- температура реакции;
- геометрические размеры системы;
- агрегатное состояние горючего и окислителя и др.

В зависимости от агрегатного состояния горючего и окислителя различают следующие виды горения:

- гомогенное;
- гетерогенное;
- горение взрывчатых веществ (ВВ).

Гомогенное горение происходит в газо- или парообразных горючих системах – горючее и окислитель равномерно перемешаны друг с другом.

Так как парциальное давление кислорода в зоне горения равно или близко к нулю, кислород довольно свободно проникает к зоне горения, поэтому скорость горения определяется, главным образом, скоростью протекания химической реакции, увеличивающейся с ростом температуры. Такое горение (или горение таких систем) называется кинетическим (рис. 1.3).

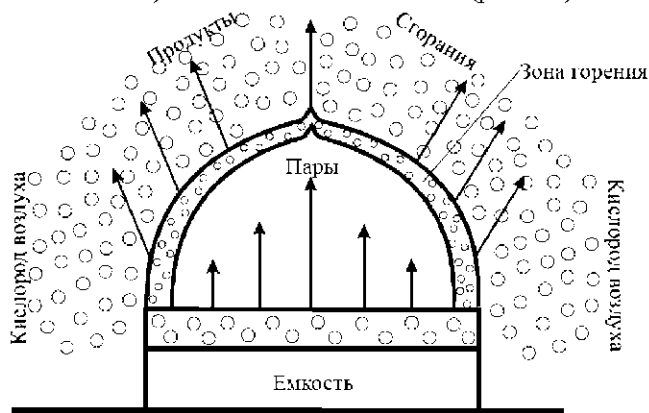


Рис. 1.3. Схема процесса горения паров или газов

Полное время сгорания в общем случае определяется по формуле

$$\tau_p = \tau_\phi + \tau_x$$

где τ_ϕ – время физической стадии процесса (диффузии O_2 к очагу через слой);

τ_x – время протекания химической стадии (реакции).

При горении однородных систем (смеси паров, газов с воздухом) время физической стадии процесса несоизмеримо меньше скорости протекания химической реакции, поэтому $\tau_p \approx \tau_x$ – скорость определяется кинетикой химической

реакции и горение называется кинетическим.

В этом случае скорость горения зависит только от физико-химических свойств горючей смеси (теплопроводности, теплоемкости, турбулентности, концентрации веществ, давления и т.п.). Поэтому скорость горения резко возрастает. Такой вид горения присущ взрывам.

В данном случае при поджигании горючей смеси в какой-либо точке фронт пламени движется от продуктов сгорания в свежую смесь. Таким образом, пламя при кинетическом горении чаще всего нестационарно (рис. 1.4).

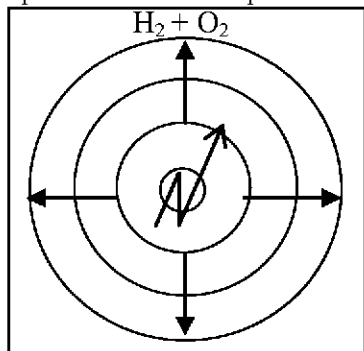


Рис. 1.4. Схема распространения пламени в горючей смеси: N - источник зажигания; ↑ - направления движения фронта пламени

Если предварительно перемешать горючий газ с воздухом и подать в горелку, то при поджигании образуется стационарное пламя при условии, что скорость подачи смеси будет равна скорости распространения пламени.

Если скорость подачи газов увеличить, то пламя отрывается от горелки и может погаснуть. А если скорость уменьшить, то пламя втянется вовнутрь горелки с возможным взрывом.

При горении химически неоднородных систем время проникновения O_2 к горючему веществу сквозь продукты сгорания (диффузия) несоизмеримо больше времени протекания химической реакции, таким образом определяет общую скорость процесса, т.е. $\tau_p \approx \tau_d$. Такое горение называется диффузионным.

Примерами диффузионного горения (рис. 1.5) является горение каменного угля, кокса (продукты горения препятствуют диффузии кислорода в зону горения).

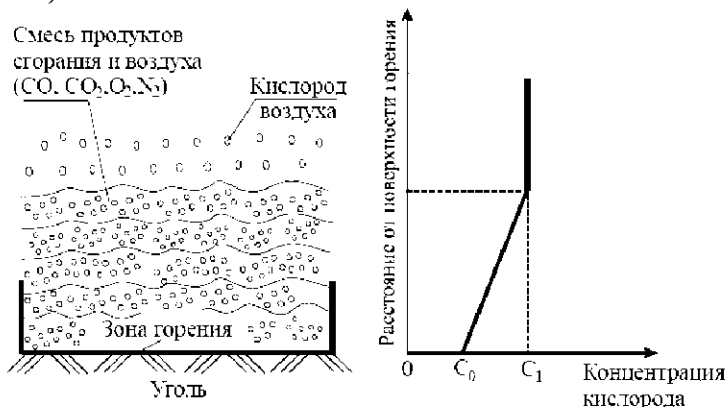


Рис. 1.5. Схема диффузии кислорода в зону горения твердого вещества (гетерогенное горение)

Концентрация кислорода в объеме воздуха C_1 значительно больше его концентрации вблизи зоны горения C_0 . При отсутствии достаточного количества O_2 в зоне горения химическая реакция тормозится (и определяется скоростью диффузии).

Если продолжительность химической реакции и физической стадии процесса соизмеримы, то горение протекает в промежуточной области (на скорость горения влияют как физические, так и химические факторы).

При низких температурах скорость реакции слабо зависит от температуры (кривая медленно поднимается вверх). При высоких температурах скорость реакции сильно увеличивается (т.е. скорость реакции в кинетической области зависит главным образом от температуры реагирующих веществ).

Скорость реакции окисления (горения) в диффузионной области определяется скоростью диффузии и очень мало зависит от температуры. Точка А – переход из кинетической в диффузионную область (рис. 1.6).

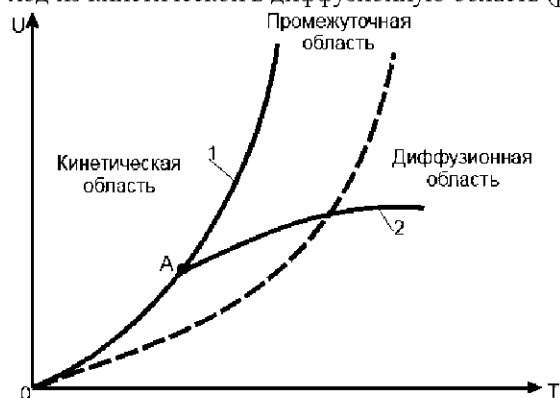


Рис. 1.6. Зависимость скорости U кинетического (1) и диффузионного (2) режимов от температуры

Процесс горения всех веществ и материалов независимо от их агрегатного состояния происходит, как правило, в газовой фазе (жидкость испаряется, твердые горючие вещества выделяют летучие продукты). Но горение твердых веществ имеет многостадийный характер. Под воздействием тепла – нагрев твердой фазы – разложение и выделение газообразных продуктов (деструкция, летучие вещества) – сгорание – тепло нагревает поверхность твердого вещества – поступление новой порции горючих газов (продуктов деструкции) – горение.

Многие твердые горючие вещества (древесина, хлопок, солома, полимеры) в своем составе имеют кислород. Поэтому для их сгорания требуется меньший объем кислорода воздуха. А горение взрывчатого вещества (ВВ) практически вообще не нуждается во внешнем окислителе. Таким образом, горение ВВ – это самораспространение зоны экзотермической реакции его разложения или взаимодействие его компонентов путем передачи тепла от слоя к слою.

Примеры диффузионного горения

Угольная пыль. При нагревании угольной частицы в окислительной атмосфере вначале из частицы выходят и сгорают летучие компоненты. Однако основную массу частицы составляет углерод, который не плавится и начинает испаряться только при температуре выше 3000 К. Так как в топках реализуется температура не выше 2000 К, ясно, что уголь окисляется на поверхности уголь-

ных частиц. На поверхности частиц проходят реакции чрезвычайно быстро благодаря высокой температуре (и резкой положительной зависимости скорости реакций от нее). При этом скорость потребления вещества и выделения тепла лимитируется, и в конце концов определяется скоростью диффузионного подвода окислителя к реагирующей поверхности, на которой концентрация окислителя почти равна нулю. Такой режим называют диффузионным горением частицы. Оно реализуется, например, в топках теплоэлектростанций при сжигании угольной пыли в струе воздуха. Выделяющееся на поверхности угольных пылинок тепло отводится в окружающий газ (смесь воздуха и продуктов сгорания) теплопроводностью, конвекцией и излучением (пылинки ярко светятся потому, что при одинаковой температуре плотное твердое вещество излучает гораздо эффективнее, чем газ). Следует отметить, что на поверхности частицы (и под поверхностью, куда по порам проникает окислитель) уголь окисляется только до CO , догорание до CO_2 происходит в газовой фазе. Окислителем может служить не только кислород, но и углекислый газ (диффузирующий к поверхности частицы из зоны продуктов сгорания) и вода, если топливо подается в виде водоугольной суспензии.

Горение углеводородной капли. Углеводородное топливо (бензин, соляр и т.д.) кипит и испаряется при температуре значительно меньшей, чем в окружающих продуктах сгорания. Поэтому высокотемпературная (горячее окружающей среды) зона пламени образует сферу на некотором расстоянии от поверхности капли.

Алюминиевая пыль. В ракетном двигателе на алюминизированном твердом топливе горячий поток газообразных продуктов сгорания уносит с горячей поверхности топлива мелкие (от долей мкм до нескольких мкм) частицы алюминия. Алюминий с очень большим тепловым эффектом окисляется (отбирая кислород у присутствующих в газовой смеси H_2O , CO_2). Температура в зоне реакции около 3500°C , но эта реакция реализуется не на поверхности частицы, потому что, например, при атмосферном давлении алюминий уже кипит при 2000°C . Пар алюминия движется радиально от поверхности жидкой частицы и на некотором расстоянии встречается с «окислителем» (H_2O , CO_2). Реакция на этой сферической «поверхности встречи» успевает переработать все подводимые с обеих сторон компоненты (Al , H_2O , CO_2), так что их концентрация здесь равна нулю. Радиус сферы автоматически подстраивается к изменениям внешней газовой среды. Например, если около рассматриваемой горячей алюминиевой частицы улучшились условия подвода окислителя, сфера реакций начинает сжиматься, «окислитель наступает». Но с приближением к поверхности жидкой частицы горячего фронта реакции растет тепловой поток от него на жидкую поверхность. Соответственно, растет количество испаряемого за единицу времени алюминия. Когда оно станет достаточным для переработки усилившегося потока окислителя, приближение зоны реакций к частице прекратится.

Горение алюминиевой капли отличается от горения углеводородной тем, что продукт сгорания (Al_2O_3) в зоне пламени - жидкий.

Диффузионное горение газа. Фактически вокруг алюминиевой частицы происходит диффузионное горение газа. В наиболее простом виде оно реализуется в коаксиальной газовой горелке.

По соосным трубам подаются горючий и окислительный газы. В районе среза труб, где газовые потоки вступают в контакт, при поджигании возникает пламя. В случае избыточной подачи компонента по внутренней трубе пламя принимает вид раструба, нависающего над струей недостающего «периферийного компонента». При избыточной подаче компонента по внешней трубе пламя принимает вид колпака, нависающего над струей недостающего «центрального компонента» (рис. 1.7).

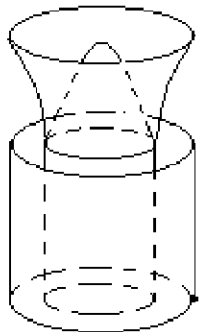


Рис. 1.7. Пламя коаксиальной горелки

Картина с центральным колпачком пламени реализуется при горении керосиновой лампы, где осевая струя горючего (паров керосина) образуется при испарении керосина из фитиля под действием теплового потока от близкого колпака диффузионного пламени. При этом в периферийную струю окислитель (воздух) подается снизу за счет небольшого вакуума, который за защитным стеклянным ограждением создает архимедова сила (естественная конвекция). Те же процессы происходят при горении свечи, только нет стекла и вместо керосина испаряется расплавленный воск. Наконец, обычные язычки пламени в костре или при горении дров в печи – это тоже язычки диффузионного пламени.

1.5. Дефлаграционное и детонационное горение

В зависимости от скорости распространения пламени при кинетическом горении может реализоваться либо нормальное горение (в пределах нескольких м/с), либо взрывное дефлаграционное (десятки м/с), либо детонационное (тысячи м/с). Эти виды горения могут переходить друг в друга.

Нормальное горение – это горение, при котором распространение пламени происходит при отсутствии внешних возмущений (турбулентности или изменения давления газов). Оно зависит только от природы горючего вещества, т.е. теплового эффекта, коэффициентов теплопроводности и диффузии, поэтому является физической константой смеси определенного состава. В этом случае обычно скорость горения составляет 0,3–3,0 м/с. Нормальным горение названо потому, что вектор скорости его распространения перпендикулярен фронту пламени.

Дефлаграционное (взрывное) горение

Нормальное горение неустойчиво и в закрытом пространстве склонно к самоускорению. Причиной этому является искривление фронта пламени вследствие трения газа о стенки сосуда и изменения давления в смеси.

Рассмотрим процесс распространения пламени в трубе (рис. 1.8).

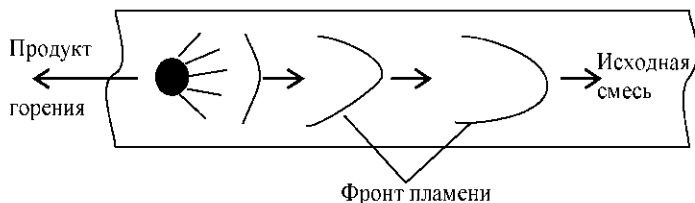


Рис. 1.8. Схема возникновения взрывного горения

Сначала у открытого конца трубы пламя распространяется с нормальной скоростью, так как продукты горения свободно расширяются и выходят наружу. Давление смеси не изменяется. Длительность равномерного распространения пламени зависит от диаметра трубы, рода горючего и его концентрации.

По мере продвижения фронта пламени внутрь трубы продукты реакции, имея больший объем по сравнению с исходной смесью, не успевают выходить наружу и их давление возрастает. Это давление начинает давить во все стороны, и поэтому впереди фронта пламени исходная смесь начинает двигаться в сторону распространения пламени. Прилегающие к стенкам слои тормозятся. Наибольшую скорость имеет пламя в центре трубы, меньшую - у стенок (из-за теплоотвода в них). Поэтому фронт пламени вытягивается в сторону распространения пламени, а поверхность его увеличивается. Пропорционально этому увеличивается количество сгораемой смеси в единицу времени, которое влечет за собой возрастание давления, а то в свою очередь - увеличивает скорость движения газа и т.д. Таким образом, происходит лавинообразное повышение скорости распространения пламени до сотен метров в секунду.

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

Детонационное горение

Если рассматривать сгорание горючей смеси послойно, то в результате термического расширения объема продуктов сгорания каждый раз впереди фронта пламени возникает волна сжатия. Каждая последующая волна, двигаясь по более плотной среде, догоняет предыдущую и накладывается на нее. Постепенно эти волны соединяются в одну ударную волну (рис. 1.9).

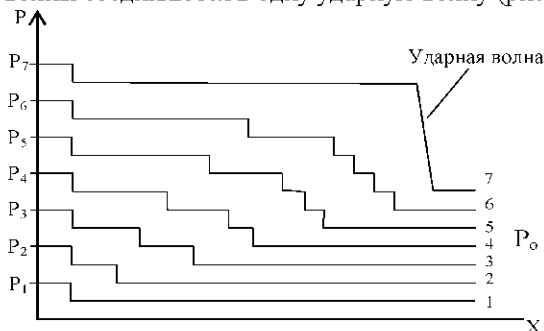


Рис. 1.9. Схема образования детонационной волны:
 $P_0 < P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 < P_7$;
 1-7 - нарастание давления в слоях с 1-го по 7-й

В ударной волне в результате адиабатического сжатия мгновенно увеличивается плотность газов и повышается температура до T° самовоспламенения. В

результате происходит зажигание горючей смеси ударной волной и возникает **детонация** - распространение горения путем воспламенения ударной волной. Детонационная волна не гаснет, так как подпитывается ударными волнами от движущегося вслед за ней пламени.

Особенность детонации - она происходит с определенной для каждого состава смеси сверхзвуковой скоростью 1000-9000 м/с, поэтому является физической константой смеси и зависит только от калорийности горючей смеси и теплоемкости продуктов сгорания.

Встреча ударной волны с препятствием ведет к образованию отраженной ударной волны и еще большему давлению.

Детонация - самый опасный вид распространения пламени, так как имеет максимальную мощность взрыва ($N = A / \tau$) и огромную скорость. Практически «обезвредить» детонацию можно лишь на преддетонационном участке, т.е. на расстоянии от точки зажигания до места возникновения детонационного горения. Для газов длина этого участка от 1 до 10 м.

Пиролиз - это нагрев органических веществ до высоких температур без доступа воздуха. При этом происходит разложение, или расщепление, сложных соединений на более простые (коксование угля, крекинг нефти, сухая перегонка дерева). Поэтому сгорание твердого горючего вещества не сосредоточено только в зоне пламени, а имеет многостадийный характер.

Нагрев твердой фазы вызывает разложение и выделение газов, которые воспламеняются и сгорают. Тепло от факела нагревает твердую фазу, вызывая ее газификацию, и процесс повторяется таким образом, поддерживая горение.

Модель горения твердого вещества предполагает наличие следующих фаз (рис. 1.10):

- прогрева твердой фазы. У плавящихся веществ в этой зоне происходит плавление. Толщина зоны зависит от теплопроводности вещества;
- пиролиза, или реакционной зоны в твердой фазе, в которой образуются газообразные горючие вещества;
- предпламенной в газовой фазе, в которой образуется смесь с окислителем;
- пламени, или реакционной зоны в газовой фазе, в которой превращение продуктов пиролиза в газообразные продукты горения;
- продуктов горения.

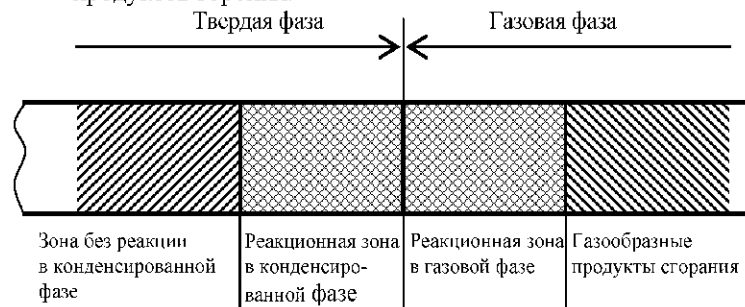


Рис. 1.10.
Модель горения твердого вещества

Скорость подачи кислорода в зону горения зависит от его диффузии через продукт горения.

Вопросы для самопроверки

1. Рассмотрите механизмы реакций горения с позиций молекулярно-кинетической теории строения материи.
2. Какие характеристики реакции горения используют для представления об этом процессе в макромасштабе?
3. Какова роль явлений массо- и теплообмена в горении?
4. Какие химические реакции можно отнести к реакциям горения? Дайте объяснение этому исходя из определения понятия горения.
5. Какие условия обязательны для возникновения горения?
6. Дайте развернутую характеристику различных режимов горения: кинетического и диффузионного, гомогенного и гетерогенного, ламинарного и турбулентного, детонационного и дефлаграционного.
7. Что называют полным и неполным горением? Что влияет на полноту горения, почему?
8. Что называют продуктами горения и дымом? Назовите параметры дыма, характеризующие его пожароопасные свойства.
9. Почему процесс горения не является стационарным?
10. Выполняется ли в реакциях горения закон сохранения массы и энергии?

Лекция 2.

Свойства горючих

План лекции.

1. Свойства газов.
2. Свойства газовых смесей.
3. Свойства жидкостей.
4. Свойства сжиженных газов.
5. Свойства твердых веществ.

2.1. Свойства газов.

Основное уравнение кинетической теории газов имеет вид:

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

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

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

В результате беспорядочного движения и соударений газа происходит изменение скорости и энергий частиц. Возникают явления направленного переноса внутренней энергии, т.е. теплопроводность, и переноса массы частиц, – диффузия с выравниванием того и другого в объеме вещества.

Теплопроводность возникает в веществе при наличии градиента температур:

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

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

(dT/dx) – градиент температуры;

k – коэффициент теплопроводности, равный количеству теплоты, перенесенный через единицу поверхности за единицу времени при градиенте $dT/dx=1$.

Согласно кинетической теории газов:

$$k = \frac{1}{3} v \lambda \rho C_V, \text{ Дж}/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}),$$

где v – средняя скорость теплового движения молекул;

λ – средняя длина свободного пробега молекул;

ρ – плотность газа;

C_V – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

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

Фазой называется совокупность всех однородных частей системы. В однородной системе нет поверхностей раздела фаз (например, газовая фаза, раствор, твердая фаза), т.е. фаза находится в одном агрегатном состоянии. Система, состоящая из двух и более фаз, называется гетерогенной.

В двухкомпонентной системе явление диффузии описывается законом Фика:

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

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

$d\rho/dx$ – градиент плотности;

d – коэффициент диффузии.

$$d = \frac{1}{3} v \lambda, \text{ см}^2/\text{сек}.$$

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

$$C = \frac{dQ}{dT}, \text{ Дж}/(\text{Г} \cdot \text{К})$$

Различают C_P – теплоемкость при $P=\text{const}$ и C_V – теплоемкость при $V=\text{const}$, которые объединяются соотношением:

$$C_P = C_V + R,$$

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

$$R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 0,0821 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 0,845 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

Понятия «моль», «R» вытекают из основных законов идеальных газов (иде-

альным газом называется газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом).

Кроме закона Бойля-Мариотта это следующие законы:

1. Закон Авогадро: Равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

Различие в массах веществ определяется разными весами их атомов и молекул. За единицу массы в молекулярной теории принят моль (г-молеку-ла). 1 моль – такая масса химически однородного вещества, которая (в грам-мах) численно равна его молекулярному весу.

Иногда закон Авогадро гласит так: «При одинаковых давлениях и температурах грамм-молекулы различных идеальных газов имеют одинаковые объемы».

Число Авогадро: в 1 моле газа содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Тогда 1 моль любого газа при 0°C и 101,3 кПа занимает объем 22,414 л.

Другими словами, молекулярный вес – это вес $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул газа, выраженный в граммах. Тогда $PV=22,4$ л·атм/моль при 0°C .

Например: атомный вес кислорода – 16. Молекулярный вес $16 \times 2 = 32$ г. Тогда в 32 г O_2 содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 .

Можно рассчитать удельный вес (плотность) газа при нормальных физических условиях:

$$\rho = \frac{\mu}{22,4} = \frac{32}{22,4} = 1,43 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 1,43 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

где μ - молекулярный вес газа.

2. Закон Гей-Люссака: при $P=\text{const}$ объем массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$V = V_0 \frac{T}{T_0},$$

где $T_0=273$ К;

V_0 – объем газа при T_0 .

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

$$P = P_0 \frac{T}{T_0},$$

где P_0 – давление при $T_0=273$ К.

4. Уравнение состояния идеального газа для 1 моля газа:

$$PV_\mu = RT,$$

где P , V_μ и T – давление, молекулярный объем и абсолютная температура газа.

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

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

Связь ТГВ с рассмотренными законами и свойствами газов можно показать на следующих примерах.

1. Горение представляет собой комплекс взаимосвязанных физических и

химических процессов. Важнейшими из них при горении являются тепло- и массоперенос. Наиболее общим свойством горения является способность возникшего очага (фронта) пламени перемещаться по горючей смеси путем теплопроводности и диффузии активных частиц из зоны горения в свежую смесь. Таким образом, скорость распространения пламени при горении и взрыве зависит от теплопроводности реагирующих веществ. С увеличением теплопроводности скорость горения возрастает.

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

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

где a, b, c – термодинамические константы.

3. R входит во все уравнения ТГВ.

4. Диффузия объясняет возникновение и протекание так называемого диффузионного горения.

5. На базе основных законов идеальных газов выведены постулаты теории горения и самовоспламенения.

6. Законы идеальных газов являются основой расчетов давления, объема, температуры в процессах горения и взрыва.

2.2. Свойства газовых смесей.

При рассмотрении смесей газов добавляются понятия: «концентрация» и «парциальное давление».

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

$$C_i = \frac{M_i}{M},$$

где $M = \sum_{i=1}^N M_i$, N – количество газов.

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

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

Например, рассмотрим реакцию стехиометрической смеси водорода и кислорода: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Здесь участвуют 2 моля H_2 и 1 моль O_2 . Всего $2 + 1 = 3$ моля смеси.

$$x_{H_2} = \frac{2}{3} \times 100\% = 66,7\% \quad ; \quad x_{O_2} = \frac{1}{3} \times 100\% = 33,3\%$$

Тогда

Парциальные давление и объем.

Давление – это сила, действующая на единицу поверхности. Оно прямо пропорционально числу молекул, сталкивающихся с этой поверхностью. Давле-

ние зависит не только от числа молекул, но и от скорости их движения, зависящей от температуры.

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

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

где T и V – температура и объем смеси.

По закону Дальтона: давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений.

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

$$V_i = \frac{M_i}{\mu_i} \cdot \frac{RT}{P}$$

при P и $T = \text{const}$.

По закону Амаго: объем смеси идеальных газов равен сумме их парциальных объемов. Парциальный объем газа V_i равен произведению объема смеси на молекулярную концентрацию газа:

$$V_i = x_i \cdot V$$

Например: в стехиометрической смеси водорода с кислородом по реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$:

$$V_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} V = \frac{2}{3} V \quad V_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} V = \frac{1}{3} V$$

2.3. Свойства жидкостей.

До сих пор мы рассматривали газы. Но одно и то же вещество в зависимости от соотношения между средней кинетической и средней потенциальной энергиями частиц может находиться в одном из трех агрегатных состояниях: твердом, жидком или газообразном.

Это соотношение энергий определяется внешними условиями – температурой и давлением. Условия перехода газа в жидкость определяются изотермами состояния вещества. Изотермой называется кривая зависимости объема газа от давления при постоянной температуре.

Рассмотрим пример (рис. 2.1):

Пунктирная кривая ВКС ограничивает область двухфазных состояний вещества (жидкость+пар). Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму P - V под изотермой на три области. Под кривой ВКС расположена область двухфазного состояния, в которой жидкость находится в равновесии с насыщенным паром, слева от нее находится область жидкого состояния, а справа область пара. Сверху изотермы $\text{АКТ}_{\text{КР}}$ – газообразное состояние вещества. Более четко эти области изображены на рисунке 2.2.

Пар (Π) отличается от газообразного состояния (Γ) тем, что при изотермическом сжатии переходит в жидкое состояние. Газ же при $T > T_{\text{КР}}$ не может быть

превращен в жидкость ни при каком давлении. Значения $P_{кр}$, $V_{кр}$, $T_{кр}$ называются критическими параметрами газа.

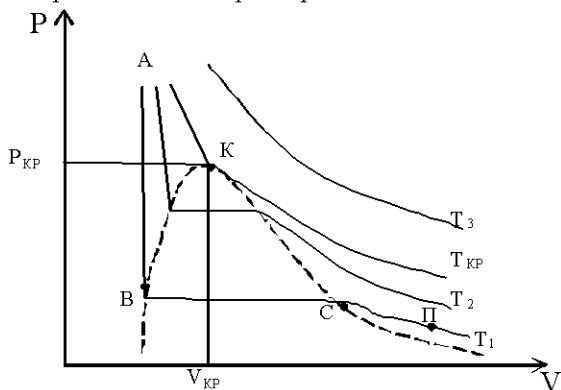


Рис. 2.1. Изотермы газа при температурах $T_1 < T_2 < T_{кр} < T_3$: АВ – состояние жидкости; В – точка кипения жидкости; С – точка сухого насыщенного пара; ВС – кипение жидкости; СП – состояние перегретого пара; К – критическая точка.

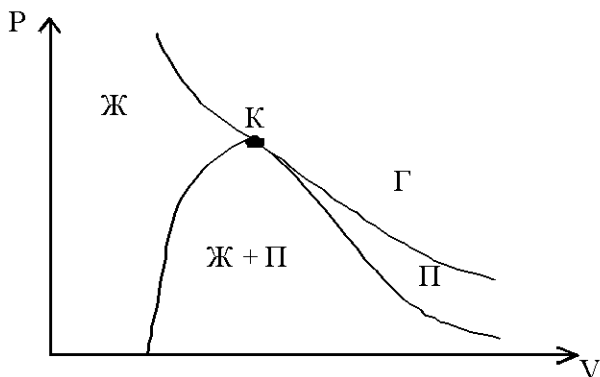


Рис. 2.2. Фазы состояния в системе жидкость + пар: Ж – жидкость, П – пар, Г – газ.

Таким образом, жидкости имеют две фазы: жидкое и парообразное. Испарение – это процесс, происходящий с поверхности жидкости. Испарение объясняется вылетом с поверхностного слоя жидкости молекул, обладающих наибольшей скоростью и энергией. Так что в результате испарения жидкость охлаждается.

Следовательно, **испарение** – это эндотермический процесс высвобождения теплоты испарения. Естественно, если испаряется жидкость с какой-то поверхности, то охлаждается и эта поверхность.

Данное свойство жидкости используется, например, при тушении пожаров водой: резкое испарение воды охлаждает зону горения.

Кстати, наш организм при жаркой погоде выделяет пот. Какой его смысл? А смысл в том, что при испарении пота охлаждается кожа человека, и он не перегревается.

Испарение происходит при любой температуре и возрастает при ее повышении до появления кипения. При температуре кипения интенсивное испарение происходит не только с ее поверхности, но и во всем объеме жидкости с образованием пузырьков пара. При этом эффект охлаждения резко возрастает.

Если кипение происходит при постоянном давлении, то температура жид-

кости остается постоянной, т.к. все подводимое тепло тратится полностью на парообразование (рис. 2.3).

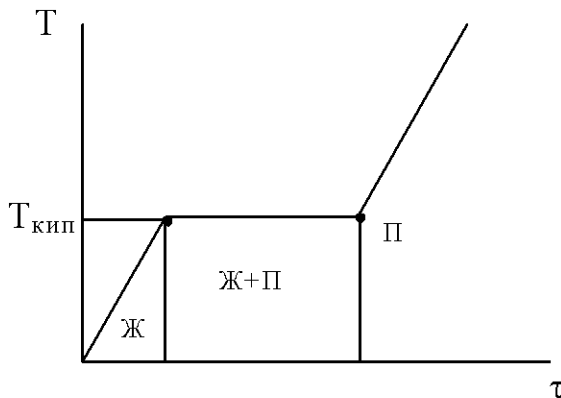


Рис. 2.3. Термограмма нагрева жидкости при $P=\text{const}$: $T_{\text{кип}}$ — температура кипения.

С повышением давления в закрытом сосуде температура кипения возрастает. Например, $T_{\text{кип}}$ воды равно $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P=101,3\text{ кПа}$ и $T_{\text{кип}}=189\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P=1013\text{ кПа}$ (10 атм). Такая ситуация наблюдается, в частности, в паровых котлах, где существует вода в жидком виде при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (это так называемая перегретая вода), либо в кастрюле-скороварке (при $P_{\text{изб}}=0,2\text{ атм}$, $T_{\text{кип}}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Если прекратить нагрев и расходовать пар, то кипение продолжается до снижения температуры до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферного давления. Если же резко сбросить давление (например, при лопнувшей трубе котла), то перегретая вода мгновенно превращается в пар с резким скачком его давления и взрывом. Напротив, в условиях пониженного давления атмосферы температура кипения снижается. Это повышает взрывоопасность горючих жидкостей, из-за повышения интенсивности испарения и создания взрывоопасных концентраций паров.

Каждой температуре жидкости соответствует свое максимально возможное количество пара над жидкостью. Это так называемый насыщенный пар, т.е. пар, находящийся в равновесии с жидкостью. Давление такого пара называется упругостью насыщенного пара. Упругость насыщенного пара — это максимально возможное количество пара в воздухе над жидкостью при данной температуре, т.е. максимальное парциальное давление. При более высоком содержании пар начинает конденсироваться.

С повышением температуры упругость пара возрастает. Например, для водяных паров при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ она равна 611 Па , или $0,6\%$, при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $2,3\%$, при температуре кипения $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 100% (рис. 2.4).

Зависимость давления насыщенного пара P_n от температуры жидкости $T_{\text{ж}}$ рассчитывается по уравнению Антуана:

$$\lg P_n = A - B / (C + T_{\text{ж}}),$$

где A, B, C — термодинамические константы.

Это уравнение используется для оценки условий взрываемости паровоздушных смесей.

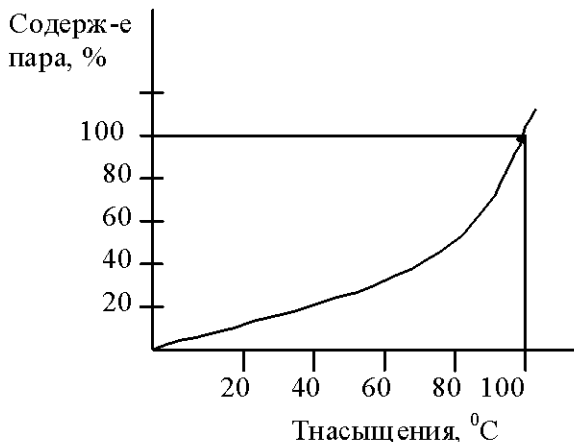


Рис. 2.4. Диаграмма упругости насыщенного водяного пара.

2.4. Свойства сжиженных газов.

Сжижение газов осуществляется путем охлаждения их ниже температуры кипения. Промышленный метод сжижения газов основан на использовании положительного эффекта Джоуля-Томпсона, т.е. изменения температуры газа при его дросселировании.

Дросселированием называется уменьшение давления газа при адиабатическом истечении через узкие отверстия (адиабатический процесс – это процесс, проходящий без потерь тепла во внешнюю среду).

При этом температура газа понижается по зависимости:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - V \right]$$

$$T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - V > 0$$

Если , то $dT < 0$ и газ охлаждается.

В промышленных условиях сильно сжатый и охлажденный до комнатной температуры газ подвергается неоднократному дросселированию и, соответственно, охлаждению до тех пор, пока не начинается сжижение газа. Охлаждение и сжижение происходят за счет работы расширения газа.

Примеры учета этих свойств жидкостей и газов в области пожаровзрывобезопасности:

1. Быстрый выпуск сжиженного газа из баллона может привести к замерзанию запорного вентиля с последующей аварией.

2. В углекислотных огнетушителях выбрасываемый сжиженный углекислый газ распыляется, резко испаряется и охлаждается при этом до снегообразных частиц с температурой до -70°C .

3. Наиболее эффективными огнетушащими веществами являются легкоиспаряющиеся жидкости, которые резко охлаждают зону горения.

2.5. Свойства твердых веществ.

Сильный нагрев твердого тела приводит к плавлению и переходу в жидкое

состояние, а затем при испарении – в газ. Ряд твердых веществ может непосредственно из твердой фазы перейти в газообразное. Такой процесс называется сублимацией, или возгонкой.

Фазовые превращения определяются изменением температуры и давления. Для объяснения фазовых переходов используется диаграмма состояния, показанная на рис. 2.5, на которой дается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых испарения (KI), плавления ($KП$) и сублимации ($KС$) (переход вещества из твердого состояния в газообразное без пребывания в жидком состоянии), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой ($ТТ$), жидкой ($Ж$) и газообразной ($Г$) фаз. Кривые на диаграмме называются кривыми фазового равновесия. Каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз: $KП$ – твердого тела и жидкости, KI – жидкости и газа, $KС$ – твердого тела и газа. Точка K – критическая точка.

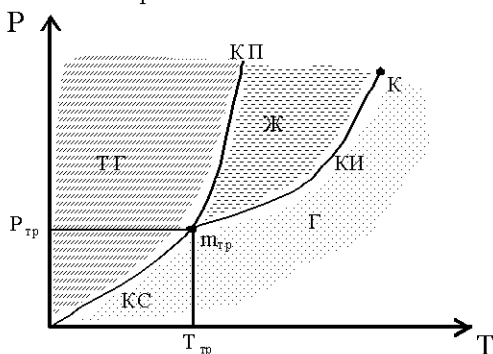


Рис. 2.5. Диаграмма состояния фаз в системе твердое тело – жидкость – газ.

Точка, в которой пересекаются все кривые и которая, следовательно, определяет условия $T_{ТР}$ и $P_{ТР}$ одновременного равновесного состояния трех фаз, называется тройной точкой ($m_{ТР}$). Каждое вещество имеет только одну тройную точку.

Диаграмма состояния позволяет судить, в каком состоянии находится вещество при определенных P и T , а также какие фазовые переходы могут протекать при том или ином процессе.

Например (рис. 2.6): если вещество находится в точке 1, то при изотермическом сжатии оно проходит состояния жидкости и кристаллического (линия 1-2); если вещество находится в т. 3, то при изобарном нагреве (линия 3-4), оно проходит состояния: твердое - жидкое и газ.

Из диаграммы видно, что кривая испарения заканчивается в критической точке K . Благодаря этому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход точки K (переход 5-6) без пересечения кривой испарения, т.е. такой переход не сопровождается фазовыми превращениями.

Таким образом, плавление однокомпонентного вещества происходит при постоянной для данного давления температуре плавления. Количество теплоты, необходимое для расплавления единицы массы твердого тела, называется удель-

ной теплотой плавления ($Q_{уд}^{пл}$). При повышении давления для большинства веществ температура плавления повышается. При конденсации паров и кристаллизации т.е. при $T < T_{исп}$ и $T < T_{пл}$, теплота выделяется из вещества. Диаграмма состояния в координатах температура-время при $P = \text{const}$ такова (рис. 2.7).

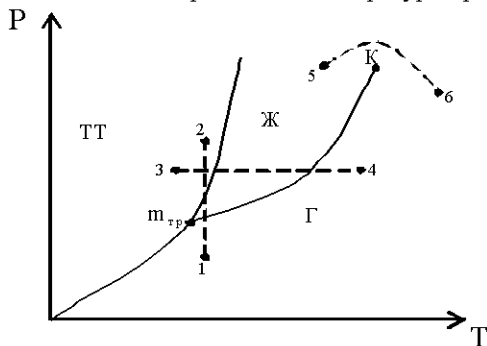


Рис. 2.6. Фазовые переходы в системе твердое тело – жидкость – газ.

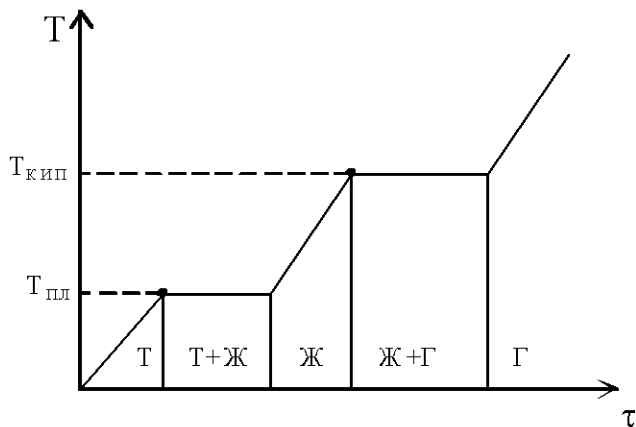


Рис. 2.7. Термограмма состояния вещества.

Испарение и плавление твердых тел сопровождается поглощением теплоты испарения или плавления, затрачиваемой на преодоление связей между частицами и на отрыв частиц от поверхности кристаллов или жидкости.

$$Q_{уд.те}^{исп} - Q_{уд.жид}^{исп} = Q_{уд.те}^{плав}$$

Температуры плавления твердых тел и кипения жидкостей различны и объясняются разными энергиями связей между атомами и молекулами веществ.

Рассмотренные физические свойства веществ учитываются при разработке, выборе и оценке эффективности огнетушащих средств и материалов.

Контрольные вопросы

1. Опишите свойства газов.
2. Опишите свойства газовых смесей.
3. Опишите свойства жидкостей.
4. Опишите свойства сжиженных газов.
5. Опишите свойства твердых веществ.

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Лекция 3.

Топлива и их основные характеристики

План лекции.

1. Основные понятия о топливе.
2. Теплота сгорания.
3. Термохимия, основные решаемые задачи. Закон Гесса.

3.1. Основные понятия о топливе.

Топливо – горючее вещество, выделяющее при сжигании значительное количество тепла, которое используется в технологических процессах или преобразуется в др. виды энергии.

Целесообразность использования тех или иных веществ в качестве топлива обосновывается технико-экономическими факторами:

- наличие больших запасов;
- стоимость добычи и транспортировки;
- реакционная способность;
- влияние на окружающую среду;
- доступность для использования.

В качестве топлива гл. образом являются органические вещества, состоящие из С и Н. Топливо разделяют на природные (каменный и бурый уголь) и искусст-ые (бензин, мазут).

Свойства топлива определяются его составом. При этом есть 2 подхода: по молекулярному (газы) и элементарному (твердое и жидкое топливо) составу.

Горючая часть – CO , H_2 , CH_4 , C_nH_m , H_2S .

Не горючая часть – O , N , CO_2 .

Состав газообразного топлива.

$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 = 100$ где газы взяты в% при норм. усл. ($t=0, P=101325$ Па).

Рабочий состав – состав который поступает в топку (%):

$$\text{C}^P + \text{H}^P + \text{S}^P + \text{O}^P + \text{N}^P + \text{A}^P + \text{W}^P = 100.$$

Сухая масса – рабочий состав без влаги W.

$$\text{C}^C + \text{H}^C + \text{S}^C + \text{O}^C + \text{N}^C + \text{A}^C = 100.$$

Горючая масса – сухая масса без золы A.

$$\text{C}^F + \text{H}^F + \text{S}^F + \text{O}^F + \text{N}^F = 100.$$

По элементарному составу органические топлива главным образом содержат С. Но есть использование бороводородного топлива в ракетной промышленности.

В дереве, торфе - 50% С, в угле - 75% С, в антрацитах - 75% С.

При полном сжигании С выделяется тепло в количестве $Q_c = 33600$ (кДж/кг)

Второй важный элемент – Н. В древесине – 6-6,5%, в нефти – 5%, в каменном угле – 4-5,5%.

Тепловая ценность Н в 4 раза > С, $Q_H^p=141500$ (кДж/кг)- с учетом конденсации, $Q_{H2}^H=11900$ (кДж/кг). Теплотворная способность Н – высшая.

Третий компонент – S. Нежелательный горючий элемент, бывает органическая- S_0 , и колчеданная- S_k (Fe+Cu+S). $Q_s=9000$ (кДж/кг).

Сера нежелательна тем, что при низкой ее энергетической характеристике, продукты ее сгорания вредят ОС и машинным механизмам. Поэтому топливо очищают от серы.

Кислород и азот также нежелательные элементы топлива. Кислород связующая часть горючих элементов, снижает энергетические характеристики. Азот в топливе приводит к образованию высокотоксичных оксидов. Азот м/т находится в виде NO, NO₂, N₂O и т.д. Но самый опасный NO и содержание его в выхлопных газах строго регламентируется. Содержание N в топливе ведет к сильному выбросу оксидов азота в выхлопных газах. Кислород и азот вместе называются балластом топлива. В жидких топливах содержание балласта 0,5... 1,5%, в твердых топливах гораздо больше.

Зола – смесь минеральных веществ, которое остается после сгорания горючей части топлива. Содержание золы обосновано дается на сухую массу.

Газообразное топливо – механическая смесь горючих и негорючих газов.

Горючая часть – CO, H₂, CH₄, C_nH_m, H₂S; Негор. часть – N, CO₂

3.2. Теплота сгорания.

Теплотворность, калорийность, все это:

Теплота сгорания – это количество теплоты выделяется при полном сгорании топлива, измеряется (СИ) в Джоулях, калориях=О. в ед.массы: Дж/кг; кал/кг.

Для органических топлив различают высшую и низшую теплоту сгорания.

Высшая – это низкая теплота сгорания + теплота конденсации.

Удельная теплота сгорания – важнейший показатель практической ценности топлива. Теплота сгорания определяется калориметрическим методом.

Низшая: $-Q_0$; Высшая: $+Q_H$;

$Q_H - Q_0 = k(W + 9H)$, где

W – содержание воды в топливе по массе;

H – количество H в топливе по массе;

k – коэффициент=25кДж/кг.

Для приближённых расчетов теплоты сгорания может быть определена по эмпирическим формулам на основании знания состава топлив.

Формула Менделеева:

$Q^p = 81C^p + 300H^p - 26(O^p - S^p) - 6(9H^p + W^p)$, где P- рабочая масса.

C^p, H^p, O^p, S^p, W^p – содержание в рабочей массе топлива соответственно С, Н, О, S, W влаги в% по массе.

$Q^p = 0,108H^p + 0,126CO^p + 0,156CH_4 + 0,5C_2H_2 + 0,324H_2S$ и т.д. [МДж/м³]

Теплотворная способность зависит от состава. Чем выше горючих веществ, тем больше теплотворности.

Существует 2 способа:

- 1) эмпирический;
- 2) с помощью формул.

Условное топливо имеет теплотворную способность 29308 кДж/кг=7000 ккал/кг.

3.3. Термохимия, основные решаемые задачи. Закон Гесса.

Применение основных законов термодинамики к системам, в которых протекают химические реакции, в частности, горение, составляет раздел ТГВ, называемый **термохимия**.

Она решает следующие задачи:

- 1) Изучает тепловые явления, которыми сопровождаются с химические реакции;
- 2) Определяет количество выданного или поглощаемого в реакции тепла;
- 3) Изучает типы химических реакций;
- 4) Изучает зависимость тепловых эффектов химической реакции, от параметров состояния системы.

Реакции идущие с выделением тепла называются экзотермическими, с поглощением - эндотермическими.

Реакции при постоянном объеме – изохорными, реакции при постоянном давлении - изобарными.

Закон Гесса: Тепловой эффект химической реакции, протекающей при $(V,P)=const$, зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути, по которому перешла система из 1-го состояния во 2-ое:

$$Q_v = U_1 - U_2; \quad Q_p = I_1 - I_2 = \Delta I.$$

Следствия закона Гесса.

- 1) Тепловой эффект химического разложения точно равен по абсолютной величине и обратно по знаку;
- 2) Разница тепловых эффектов двух реакций с различными начальным и конечным состояниями равна эффекту перехода системы из одного состояния в др.

При различных конечных состояниях, но одинаковых начальных, разница между тепловыми эффектами равна эффекту перехода из одного конечного состояния в другое;

- 3) Тепловой эффект реакции, в которой участвует несколько химических соединений, равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия о топливе.
2. что характеризуется понятием «теплота сгорания»?
3. Термохимия, основные решаемые задачи.
4. Сформулируйте закон Гесса.

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Лекция 4.

Горение веществ в различном агрегатном состоянии

План лекции.

1. Особенности горения и взрыва газов.
2. Особенности горения жидкостей.
3. Жидкое топливо.
4. Особенности горения твердых веществ.
5. Горение и взрыв пылевых смесей.

4.1. Особенности горения и взрыва газов

В соответствии с классификацией пожаров по стандарту различают виды горения веществ:

A1 – горение твёрдых веществ, сопровождающееся тлением (дерева, бумаги, угля, текстильных изделий)

A2 – не сопровождающееся тлением (пластмасс и полимеры)

D1 – легких металлов, за исключением щелочных (Al, Mg, Be)

D2 – горение щелочей (Na, K, Li)

D3 – горение металлосодержащих соединений, металлоорганических соединений, гидридов металлов.

С точки зрения теории горения существуют разделы, связанные с распространением в промышленности горением природного твердого топлива (угля, сланцев, торфа).

Существенным является также раздел теории горения связанную с горением конденсированного твердого топлива. Это горение взрывчатых и тв. ракетных топлив и пиротехнических составов (порохов и полимеров)

Горение воздушных взвесей тв. топлив (угольной или мучной взвеси)

Из новых разделов ТГВ следует отметить самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Если горючие газы и пары не смешаны с воздухом и находятся в закрытом баллоне или аппарате, то они гореть не способны, так как отсутствует окислитель – кислород воздуха. В технологических процессах, связанных с производством или применением горючих газов и жидкостей, может происходить образование смесей газов и паров жидкости с воздухом. Такие смеси представляют опасность в отношении возникновения пожара и взрыва. В качестве примеров можно привести взрывы газов в помещении при незакрытом кране газовой плиты, взрывы при испарении бензина в закрытом помещении и т.д.

Особенностью горения гомогенных систем является наличие критических условий, т.е. определенных, характерных для данной конкретной горючей смеси, параметров, вне пределов которых реакция протекает стационарно, без самоускорения, а в их пределах она самоускоряется. К таким параметрам относятся состав смеси (концентрация горючего вещества и окислителя), давление, начальная температура, наличие примесей, геометрия сосуда и материал его стенок и некоторые другие. Переход от медленного состояния к быстрому носит резкий характер. Достаточно изменить лишь незначительный размер сосуда, температуру или концентрацию горючего, как течение реакции радикально меняется. В одних

случаях при постоянном действии источника воспламенения (например, пламени) воспламенения не происходит. Взаимодействие горючего и окислителя идет, но только в зоне пламени, и оно не самораспространяется. Постепенно вся смесь прореагирует. Время полного израсходования горючего зависит от источника зажигания – его мощности, температуры, площади действия. Если же параметры смеси находятся в области воспламенения, то достаточно кратковременного воздействия источника зажигания, чтобы произошел взрыв или быстрое сгорание смеси.

Рассмотрим влияние концентрации на способность смеси к самовоспламенению. Известно, что для воспламенения газовой смеси концентрация горючего должна находиться в определенных пределах – между нижним и верхним пределами воспламенения. Эти пределы зависят от горючего, окислителя, устройства, в котором изучается процесс (геометрии сосуда, материала его стенок), от наличия посторонних примесей в газовой смеси. В табл. 4.1 приведены значения пределов воспламенения некоторых веществ.

Таблица 4.1 – Пределы воспламенения некоторых газовых смесей

Вещество в газообразном состоянии	Пределы воспламенения, объем. %	
	нижний	верхний
Аммиак NH_3	15,5	27
Ацетилен C_2H_2	2,5	80
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,6	12,8
H_2	4,0	74,2
Метан CH_4	5,0	15,0
CO	12,5	74,2
Пропан C_3H_8	2,1	9,4
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3,3	18,9
Диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,9	36,5
Бензол C_6H_6	1,4	6,8

При замене воздуха на кислород оба предела возрастают, причем нижний немного, а верхний более сильно. Например, для водорода в смеси с кислородом нижний предел равен 4,7%, а верхний 93,9%. Для метана нижний предел равен 5,4%, а верхний 59,2%.

Объяснение наличия пределов воспламенения лежит в области химической кинетики. Как известно, скорость химических реакций пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ. В данном случае это горючее и окислитель. Нижний предел характеризуется низкой концентрацией горючего, поэтому скорость мала и процесс затухает, происходит без самоускорения.

Верхний предел связан с малой концентрацией окислителя, с его нехваткой для развития процесса горения. Наиболее оптимальной для процесса горения является стехиометрическое соотношение горючего и окислителя, т.е. соответствующее коэффициентам в уравнении реакции между ними.

Сильное отличие верхнего предела смесей с кислородом и воздухом связано с тем, что в воздухе всего 21% кислорода. При замене воздуха на кислород концентрация кислорода в горючей смеси возрастает почти в пять раз, поэтому его нехватка наступает при гораздо более высоких концентрациях горючего.

Из-за наличия нижнего предела воспламенения практически редко происходит полное сгорание топлива. Особенно это проявляется в устройствах, где существует короткое время пребывания топлива в факелах (например, в двигателях внутреннего сгорания). В них всегда происходит выброс в атмосферу непрореагировавшего топлива (газ, бензин, дизельное топливо и т.д.). На крупных ТЭЦ горение происходит в длинных факелах, и доля несгоревшего топлива существенно ниже.

Взрывы газовых смесей

Если горючие газы и пары не смешаны с воздухом и находятся в закрытом баллоне или аппарате, то они гореть не способны, так как отсутствует окислитель – кислород воздуха. В технологических процессах, связанных с производством или применением горючих газов и жидкостей, может происходить образование смесей газов и паров жидкости с воздухом. Такие смеси представляют опасность в отношении возникновения пожара и взрыва. В качестве примеров можно привести взрывы газов в помещении при незакрытом кране газовой плиты, взрывы при испарении бензина в закрытом помещении и т.д.

При горении газов и паров горючих жидкостей в воздухе различают два режима горения – диффузионный и кинетический. Процесс горения, скорость которого зависит от скорости диффузии паров или газов и воздуха, называется диффузионным. Такой режим наблюдается, если пар или газ выпускать из баллона в атмосферу и в месте выхода поджечь. В диффузионном режиме горят пары керосина, выходящие из горелки примуса, парафиновая свеча, газ, выходящий из горелки газовой печи, газ, выходящий из трубы при разрыве газопровода и т.д.

Если газ предварительно перемешан с воздухом, то основное значение играет не скорость диффузии (смешения) компонентов горючей смеси, а скорость химических реакций. При этом скорость реакции возрастает с увеличением содержания воздуха в смеси и может достигать большой величины. Так, для смеси водород-воздух скорость горения достигает 5...6 м/с. Сгорание смеси с такой скоростью приводит к выделению значительного количества теплоты в единицу времени и нагреву продуктов сгорания до высокой температуры. Если горение происходит в закрытом помещении или аппарате, то расширение газов при нагревании вызывает резкое повышение давления, т.е. взрыв. Поэтому смеси горючих паров и газов с воздухом относятся к взрывчатым смесям.

Для химического превращения таких смесей в виде взрыва необходимо выполнение следующих основных условий:

– крайняя быстрота перехода начальной смеси в продукты горения;

- обязательное наличие газообразных продуктов сгорания;
- обязательное выделение теплоты при реакции взрывчатого превращения.

Источники, вызывающие взрыв, могут быть самыми разнообразными – открытое пламя, искра, накалившее тело и другие энергетические воздействия.

В условиях производства могут образовываться любые смеси газа или пара с воздухом. Концентрация горючего в этих смесях может быть в пределах от долей процента до 100%. Однако не все эти концентрации являются опасными с точки зрения возникновения пожара и взрыва.

Рассмотрим смесь оксида углерода CO с воздухом (рис. 4.1). Слева – шкала объемной концентрации горючего (CO), справа – окислителя (воздуха). Если смесь содержит менее 12,5% CO , то она не воспламеняется мощной электрической искрой. Только при 12,5% CO в смеси происходит ее воспламенение и горение со скоростью взрыва. Концентрация пара горючей жидкости или газа в воздухе, ниже которой горючая смесь не способна взрываться, но выше которой способна гореть со взрывом, называется нижним пределом взрыва (НПВ).

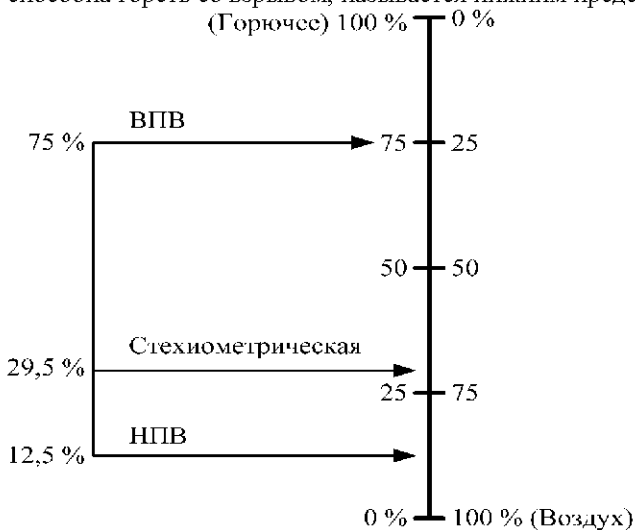


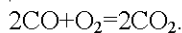
Рис. 4.1. Концентрационные пределы взрыва для смеси CO с воздухом

Смесь любого газа или пара при нижнем пределе взрыва содержит избыток воздуха. Так, для оксида углерода коэффициент избытка воздуха $\alpha=2,6$, для сероуглерода $\alpha=6,9$, для метана $\alpha=2$ и т.д. Следовательно, предельная смесь, имея недостаток горючего и избыток воздуха, обладает низкой теплотворной способностью, малой скоростью распространения пламени, низкой температурой взрыва и небольшим взрывным давлением. Сила взрыва при этом невелика.

Концентрация, соответствующая нижнему пределу взрыва, у насыщенных паров над жидкостью образуется всегда при температуре вспышки жидкости. При увеличении концентрации CO выше нижнего предела взрыва получают взрывчатые смеси с большей силой взрыва, так как они содержат больше горючего и обладают большей теплотворной способностью и температурой взрыва.

Увеличение силы взрыва (взрывного давления) происходит теоретически до стехиометрической смеси ($\alpha=1$). При этом количество воздуха и горючего точно

соответствует реакции горения. Для угарного газа реакция горения записывается в виде:



Концентрация CO, соответствующая стехиометрической, равна 29,5% (количество воздуха 70,5%). При дальнейшем повышении концентрации CO выше стехиометрической сила взрыва смесей будет уменьшаться в результате недостатка воздуха. При 75% содержания угарного газа смесь теряет способность воспламеняться.

Концентрация газа или пара, ниже которой происходит взрыв, а выше которой смесь не способна воспламеняться, называется верхним пределом взрыва (ВПВ). Область между нижним и верхним пределом взрыва называется промежуток взрыва. Зная промежуток взрыва, можно определить области безопасных концентраций. Для оксида углерода эти области лежат в пределах (0... 12.5)% и (75... 100)%. Наличие областей безопасных концентраций позволяет в процессе хранения и применения горючих жидкостей поддерживать такой режим по температуре и давлению, чтобы концентрация паров была выше или ниже промежутка взрыва. Причиной прекращения распространения пламени на нижнем пределе и верхнем пределе взрыва являются теплопотери из пламени за счет излучения, которые зависят от температуры и состава смеси.

4.2. Особенности горения жидкостей

Горение жидкостей имеет свои специфические особенности. Этот процесс очень важен, так как осуществляется везде, где используется жидкое или твердое топливо.

Существует два способа горения гетерогенных систем – вспышка и воспламенение. Протекание процесса зависит от соотношении скорости испарения топлива ($W_{\text{исп}}$) и скорости его горения ($W_{\text{гор}}$).

Если соблюдается условие $W_{\text{исп}} < W_{\text{гор}}$, то процесс протекает как вспышка. Вспышка – процесс неустойчивого, быстро прекращающегося горения.

При наличии постоянно действующего источника воспламенения (например, накаливаемого тела) периодически происходят воспламенение испарившейся части топлива и прекращение процесса. Вспышка возобновляется тогда, когда концентрация топлива в газовой фазе снова достигнет нижнего предела воспламенения. Лимитирующей стадией этого процесса является испарение жидкости. Процесс проходит в диффузионной области. Обычно вспышкой сопровождается горение жидкостей при низких температурах, при которых скорость испарения мала.

При увеличении температуры частота вспышек возрастает, и при достижении некоторой температуры (температуры воспламенения) процесс горения становится постоянным. Такой процесс горения жидких гетерогенных систем называется воспламенением. Для этого необходимо соблюдение условия $W_{\text{исп}} \geq W_{\text{гор}}$.

Для горения жидкостей также существуют пределы воспламенения, но они выражаются температурой.

Температура жидкости, при которой над поверхностью создается концентрация насыщенного пара, равная нижнему пределу воспламенения, называется

нижним температурным пределом воспламенения (НТПВ).

Температура жидкости, при которой над поверхностью создается концентрация насыщенного пара, равная верхнему пределу воспламенения, называется верхним температурным пределом воспламенения (ВТПВ).

Например, для ацетона НТПВ – 20 °С, а ВТПВ +6 °С.

Температурные пределы определяются в условиях, при которых достигается равновесие жидкость – пар, поэтому являются термодинамическими параметрами.

Температурные пределы воспламенения используют для оценки пожарной опасности жидкостей и технологических процессов, связанных с их применением, при расчете безопасных режимов работы технологических аппаратов и пожароопасности складских емкостей с жидкостями и летучими твердыми веществами.

Температурные пределы можно рассчитать. Для этого используются концентрационные пределы воспламенения и температурная зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Температура вспышки – самая низкая температура, при которой над поверхностью жидкости образуются пары, способные вспыхивать на воздухе от источника зажигания, но скорость образования пара недостаточна для постоянного устойчивого горения.

В отличие от НТПВ температура вспышки является кинетическим параметром, так как характеризует скорость испарения.

Жидкости, способные гореть, делятся на легковоспламеняющиеся (ЛВЖ) и горючие (ГЖ). ЛВЖ – это жидкости, имеющие температуру вспышки не выше 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле.

ГЖ – это жидкости, имеющие температуру вспышки выше этих значений.

В соответствии с международными рекомендациями легковоспламеняющиеся жидкости делятся на три разряда:

– 1-й разряд – особо опасные ЛВЖ. К ним относятся жидкости с температурой вспышки от 18 °С и ниже в закрытом тигле и от 13 °С и ниже в открытом тигле;

– 2-й разряд – постоянно опасные ЛВЖ. К ним относятся жидкости с температурой вспышки от 18 до 23 °С в закрытом тигле или от 13 до 27 °С и ниже в открытом тигле;

– 3-й разряд – ЛВЖ, опасные при повышенной температуре воздуха. К ним относятся жидкости с температурой вспышки от 23 до 61 °С в закрытом тигле или от 27 до 66 °С в открытом тигле.

В зависимости от температуры вспышки устанавливают безопасные способы хранения, транспортирования и применения жидкостей для различных целей.

Для соединений одного гомологического ряда температура вспышки закономерно возрастает с увеличением молярной массы (табл. 4.3).

Температура воспламенения жидкостей для ЛВЖ отличается от температуры вспышки на 1... 3 °С, для ГЖ – на 30... 35 °С.

С температурой кипения связана такая характеристика жидкостей, как скорость выгорания. Под этим термином понимается линейная скорость уменьшения высоты слоя жидкости при ее горении со свободной поверхности в единицу

времени. Скорость выгорания зависит от температуры, диаметра резервуара, уровня жидкости в резервуаре, скорости ветра и т.п.

Таблица 4.3 – Температура вспышки спиртов в зависимости от молярной массы химического соединения

Спирт	Молярная масса, г/моль	Температура, °С	
		кипения	вспышки
Метиловый CH_3OH	32	65	8
Этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	78	13
Пропиловый $3\text{H}_7\text{OH}$	60	98	23
Бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74	117	34
Амиловый $5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	138	40

Для резервуаров малого диаметра скорость выгорания сравнительно велика. При увеличении диаметра она сначала уменьшается, потом снова возрастает, пока не достигнет постоянной величины. Такая сложная зависимость связана с влиянием разных факторов на скорость выгорания. В резервуарах малого диаметра горячие стенки нагревают жидкость и увеличивают скорость испарения и горения. При увеличении диаметра влияние нагретых стенок снижается, так как стенки контактируют с уменьшающейся частью жидкости. С другой стороны, при увеличении диаметра наблюдается переход горения от ламинарного к турбулентному. При этом уменьшается полнота сгорания, увеличивается количество образующейся сажи. Возрастание степени черноты пламени способствует увеличению теплового потока от пламени. Поверхность жидкости нагревается сильнее, и происходит увеличение скорости испарения и горения.

В резервуарах диаметром более 2 м скорость выгорания жидкостей практически одинакова (горение со свободной поверхности).

Сильный ветер способствует более эффективному смешиванию паров с воздухом, повышению температуры пламени и увеличению нагрева поверхности жидкости. В результате этого скорость выгорания увеличивается.

По мере снижения уровня жидкости в резервуаре увеличивается расстояние от пламени до поверхности жидкости, поэтому уменьшается приток тепла к жидкости. Скорость выгорания постепенно уменьшается, и при некотором критическом расстоянии поверхности жидкости от борта резервуара горение может прекратиться. Это расстояние называется критической высотой. Для больших резервуаров, в которых критическая высота всегда больше высоты резервуара, самотушение не происходит. Расчеты показывают, что критическая высота резервуара диаметром 23 м равна 1 м, в то время как его обычная высота равна 12 м.

В табл. 4.4 приведены значения скорости выгорания некоторых жидкостей при комнатной температуре.

Есть еще один способ зажигания горючей смеси. Он не требует наличия источника зажигания и называется самовоспламенением. Самовоспламенение –

явление быстрого нарастания скорости горения без соприкосновения с источником зажигания. Условиями самовоспламенения могут быть резкое повышение температуры или давления, а также введение смеси в нагретый сосуд. Необходимо, чтобы при этом смесь находилась в концентрационных пределах воспламенения и была достигнута температура самовоспламенения, характерная для данной горючей смеси и конструкции конкретного устройства.

Таблица 4.4 – Скорость выгорания некоторых жидкостей со свободной поверхности при комнатной температуре

Жидкость	Скорость выгорания, мм/мин
Ацетон	1,4
Автомобильный бензин	1,75
Бензол	3,15
Керосин	1,1
Метиловый спирт	1,2
Диэтиловый эфир	2,93

Самовоспламенение характерно и для жидких гетерогенных смесей. Отличие гомогенного от гетерогенного самовоспламенения следующее. Для гомогенного это – чисто химический процесс, а для гетерогенного состоит из двух стадий – физической и химической. Например, в дизельном двигателе последовательно проходят следующие процессы – впрыск, распыление топлива на туман, испарение капель, диффузия (смешивание паров топлива с воздухом), самовоспламенение, сгорание. Последние две стадии – химические, остальные – физические. Физические стадии наиболее медленные и являются лимитирующими при работе дизельных двигателей. Отличительная особенность самовоспламенения – загорание всей смеси сразу. В этом его отличие от воспламенения. Для того, чтобы самовоспламенение произошло, требуется достижение определенной температуры – температуры самовоспламенения. Значения температуры самовоспламенения зависят от методики и для разных методик могут отличаться, иногда значительно. На нее влияют также общее давление, наличие посторонних примесей в смеси, конструктивные особенности установки для сжигания и др.

В табл. 4.5 приведены усредненные значения температуры самовоспламенения.

Таблица 4.5 – Температура самовоспламенения некоторых веществ в смеси с воздухом

Вещество	Температура самовоспламенения, °С
Ацетон	~500
Бензол	~540

Бензин	≥230
Керосин	~300
Масло растительное	≥350
Этанол	~400
Ацетилен	~335
Водород	~510
Пропан	~510
Диэтиловый эфир	164
СО	~610

4.3. Жидкое топливо

Основным видом жидкого энергетического топлива является мазут, получаемый в процессе переработки нефти. Мазуты получают на нефтеперерабатывающих заводах одновременно с производством других продуктов (моторных топлив, масел и др.). В зависимости от условий различают неглубокую переработку нефти (разгонку) и глубокую (крекинг). При разгонке нефть разделяется на узкие фракции по температурам их выкипания без разрушения молекулярной структуры, а при крекинге достигается разрушение молекул исходных углеводородов, с образованием новых соединений. Наряду с легкими продуктами при крекинге нефтяных фракций образуются более сложные и тяжелые жидкие углеводороды – гудрон и полугудрон, а также твердые вещества высокой степени углекислотности.

Мазут, получаемый при неглубокой переработке нефти, называют прямым, при глубокой переработке нефти – крекинг-мазутом.

В соответствии с ГОСТ 10585-75 установлены следующие марки мазутов: флотский Ф5 и Ф12; топочный М40 и М100. Марка мазута характеризует максимальное значение условной вязкости при температуре 50 °С. Флотские мазуты относятся к категории легких топлив, топочный мазут марки М40 – к категории средних топлив, топочный мазут марки 100 – к категории тяжелых топлив.

4.4. Особенности горения твердых веществ

Большинство пожаров связано с горением твердых горючих материалов (ТГМ) (древесина, целлюлоза, шерсть, полимерные материалы, металлы). Механизм горения ТГМ разнообразнее и сложнее. Большинство ТГМ, как известно, горят в пламенном режиме (гомогенное горение). Образование газообразных горючих веществ связано с разложением ТГМ при нагревании – пиролизом. При пиролизе ТГМ происходит разрыв химических связей в молекулах горючего и образование промежуточных веществ с относительно низкой молекулярной массой. Пламенное горение возможно в том случае, если концентрация горючих продуктов пиролиза лежит в области КПП. Непрерывное поступление горючих паров и газов в зону горения поддерживается интенсивным тепловым потоком

от пламени к поверхности ТГМ. Здесь существенно пространственное расположение поверхности ТГМ по отношению к пламени, так как передача тепла может осуществляться не только лучистым потоком, но и конвекцией и теплопроводностью.

Наиболее распространенным ТГМ является древесина, горение которой сопровождается образованием углистого остатка.

После выхода летучих продуктов пиролиза и угасания пламени нагретый углистый остаток поверхности древесины непосредственно вступает в контакт с воздухом, начинается заключительная стадия горения – «тление» или беспламенное горение – поверхностное окисление твердого материала (гетерогенное горение). Надо отметить, что самоподдерживающееся тлеющее горение характерно не только для древесины, но и для бумаги, целлюлозных тканей, опилок, латексной резины и т.д. Максимальная температура тления целлюлозных материалов 600... 750 °С. Скорость распространения тлеющего горения (линейная скорость) составляет 0,01 мм/с. Характерным параметром горения ТГМ является массовая скорость выгорания.

Характер горения металлов во многом определяется значениями температур плавления и кипения самого металла и образующейся окиси, которая создает пленку на поверхности горящего материала. Горение металлов, как правило, наблюдается в том случае, если они находятся в виде стружки, порошков, аэрозолей.

К открытым пожарам, связанным с горением твердых горючих материалов, относятся: пожары на складах лесоматериалов, лесные пожары, пожары торфополей, а также пожары хлебных массивов и степные пожары.

На этих пожарах горение происходит в естественных условиях, не ограниченных строительными конструкциями. За температуру таких пожаров принимают температуру пламени. Газообмен в большой степени зависит от внешних естественных газовых потоков: интенсивности и направления ветра.

Зона горения определяется, главным образом, распределением горючих веществ в пространстве и формирующими ее конвективными газовыми потоками. Зона теплового воздействия на земле определяется преимущественно лучистым тепловым потоком, так как конвективные тепловые потоки уходят вверх.

4.5. Горение и взрыв пылевых смесей

Пыль относится к аэрозольным системам с диаметром частиц более 10 мкм (0,01 мм). Пыль, взвешенная в воздухе или другом газе, называется аэрозолем. Пыль, осевшая на стенках и потолках помещений, поверхностях труб, оборудования и других предметов, называется аэрогелем. Закономерности горения и взрыва аэрозоля и аэрогеля отличаются. Наибольшую опасность в отношении взрыва представляют аэрозоли, однако аэрогели также могут самовозгораться и приводить к пожарам.

Химическая активность пыли

Химическая реакция между газом и твердым веществом – гетерогенная реакция – протекает на поверхности твердых частиц. Скорость такой реакции зависит от величины поверхности соприкасающихся реагирующих веществ. При

измельчении вещества в пыль резко увеличивается его удельная поверхность и, соответственно, скорость горения. Например, один килограмм угля сгорает в течение пяти минут, а один килограмм угольной пыли – в течение одной секунды.

Многие металлы, например алюминий, магний, цинк, в компактном состоянии не способны гореть; находясь же в воздухе в виде пыли, они горят со скоростью взрыва. Порошки железа и свинца могут самовозгореться при распыливании в воздухе. Алюминиевая пудра обладает способностью самовозгораться в состоянии аэрогеля.

Кроме изменения химической активности твердого тела в процессе его измельчения изменяется также его абсорбционная способность. Объем абсорбированного газа всегда превышает объем абсорбировавшей его пыли. Например, 1 м³ пылеугольной газозвеси может содержать 0,9 м³ абсорбированного воздуха, и только 0,05 м³ сажевых частиц. При этом объем абсорбированного воздуха в 19 раз больше объема абсорбировавшей его смеси. Наличие на поверхности пыли абсорбированного кислорода содействует окислительным процессам при повышенных температурах и ускоряет подготовку пыли к горению. Объем кислорода, абсорбированного пылью, недостаточен для ее полного сгорания, но обеспечивает протекание начальных процессов окисления.

4.5.1. Температура самовоспламенения пыли

Любая пыль в зависимости от ее состояния имеет две температуры самовоспламенения: $T_{АЗ}^{\circ}$ – для аэрозоля и $T_{АГ}^{\circ}$ – для аэрогеля. При этом аэрозоль имеет температуру самовоспламенения значительно более высокую, чем аэрогель:

$$T_{АЗ}^{\circ} > T_{АГ}^{\circ}.$$

Таким образом, аэрогель воспламеняется при нагревании быстрее, чем аэрозоль. Аэрогель представляет собой скопление осевших из воздуха твердых частиц горючего вещества на подстилающей поверхности, например, на стенах и потолке здания, на трубопроводах и других поверхностях. Более низкая, по сравнению с аэрозолем, температура самовоспламенения аэрогеля объясняется наличием благоприятных условий протекания реакции окисления (более низкие тепловые потери из зоны горения). При переходе аэрогеля в аэрозоль расстояние между частицами увеличивается, что приводит к повышению тепловых потерь в процессе окисления. Это ведет к повышению температуры самовоспламенения.

Температура самовоспламенения зависит от дисперсности аэрозольных частиц. Чем меньше размер частиц, тем ниже его температура самовоспламенения. Например, мелкодисперсная древесная мука имеет значение $T_{АГ}^{\circ}=277^{\circ}\text{C}$, а для крупнодисперсных древесных опилок величина $T_{АГ}^{\circ}=350^{\circ}\text{C}$. Значения температуры самовоспламенения некоторых аэрозолей приведены в табл. 4.6.

Таким образом, для всех практически встречающихся пылей величина $T_{АЗ}^{\circ}$ лежит в диапазоне (500...900) °С, что примерно в 1,7... 2,2 раза выше диапазона температур самовоспламенения аэрогелей.

Таблица 4.6 – Температура самовоспламенения некоторых аэрозолей

Аэрозолеобразующие	$T_{\text{Аз}}, ^\circ\text{C}$
Сахар	500
Древесная мука	610
Какао	620
Пшеничная мука	620
Крахмал	630
Чай	640
Табак	680
Алюминиевая пудра	925

4.5.2. Распространение горения в пылевых смесях

При воспламенении в одной точке пламя с определенной скоростью будет распространяться по всему объему, занятому пылевоздушной смесью. Процесс горения происходит в тонком слое, который называется фронтом пламени (рис. 4.3). Пылевоздушная смесь перед фронтом пламени нагревается из зоны горения с температурой T_T за счет передачи тепла из нее путем теплопроводности и излучения. В зоне прогрева происходит нагревание пыли, ее разложение или испарение и медленное окисление. Скорость распространения фронта пламени в пылевоздушной смеси зависит от дисперсности частиц. Чем крупнее частицы пыли, тем меньше скорость нагрева смеси, так как удельная поверхность аэрозольной системы при этом невелика. Это ведет к уменьшению выделения газообразных (летучих) веществ и, соответственно, скорости горения.



Рис. 4.3. Схема фронта пламени пылевоздушной смеси

Принято считать, что скорость горения пыли обратно пропорциональна квадрату размера частицы. Например, для угольной пыли с диаметром частиц более 100...175 мкм пламя по смеси не распространяется. Таким образом, добавление крупных частиц в пыль может повысить ее взрывобезопасность.

Скорость распространения пламени зависит от концентрации пыли. Наибольшая скорость наблюдается, если состав пылевоздушной смеси превышает стехиометрический. На рис. 4.4 приведена зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли.

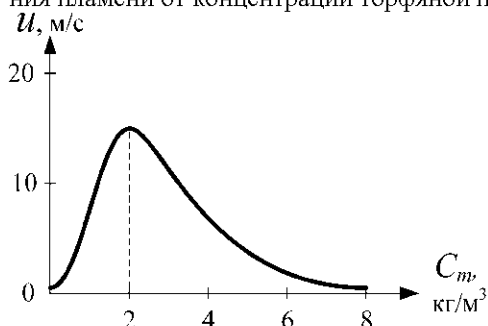


Рис. 4.4. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации торфяной пыли

Как видно из приведенного графика, скорость распространения пламени достигает значений $u=(16...26)$ м/с при значениях массовой концентрации пыли $C_m=(1,2...2,8)$ кг/м³ (стехиометрическая концентрация $C_m=0,2$ кг/м³). Для каменноугольной пыли максимальная скорость распространения пламени $u=(10...15)$ м/с достигается при $C_m=(0,5...0,6)$ кг/м³ (стехиометрическая концентрация $C_m=0,125$ кг/м³).

В большинстве случаев не происходит полного сгорания пыли, в процессе горения принимает участие только 20...40% вещества пыли. При взрыве пыли сгорают в основном газообразные продукты, выделившиеся при разложении горючего вещества, а твердый остаток (каркас) сгорать не успевает.

Скорость распространения пламени в пылевоздушном облаке зависит также от концентрации кислорода в воздухе (рис. 4.5).

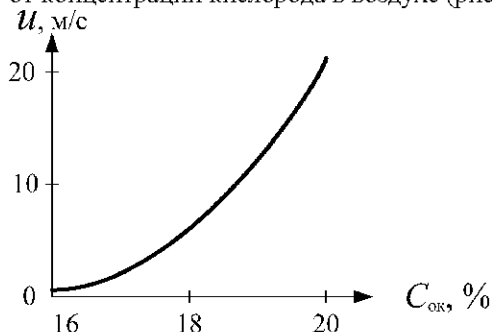


Рис. 4.5. Зависимость скорости распространения пламени от содержания окислителя (кислорода)

При нормальных условиях в воздухе содержится 21% кислорода. Скорость пламени резко снижается при уменьшении содержания кислорода, и при его содержании менее 16% пламя не распространяется и взрыва не происходит.

Пределы взрыва пылевоздушной смеси

Воспламенение и распространение горения возможны только при определенной концентрации пыли в воздухе, которая характеризуется нижним пределом взрыва. Нижний предел взрыва – это минимальная концентрация пыли, при которой она может воспламениться и гореть. Эта величина характеризует сте-

пень опасности пыли в отношении взрыва. В табл. 4.7 приведены значения нижнего предела взрыва (г/м^3) для некоторых пылей.

Таблица 4.7 – Нижний предел взрыва для некоторых пылей

Тип пыли	Алюминий	Пыль пшеничного элеватора	Мука	Сахар	Каменноугольная пыль
Нижний предел взрыва, г/м^3	7,0	10,3	18... 40	22,0	120... 380

Следует отметить, что концентрации пыли, соответствующие нижнему пределу взрыва, являются достаточно большими. При таких концентрациях пыли дальность видения предметов не превышает 3... 4 м. Обычно такие концентрации возможны только в аппаратах, установках или в непосредственной близости от них. В производственных помещениях концентрация пыли обычно значительно меньше нижнего предела взрыва.

4.5.3. Давление при взрыве пыли

Взрыв пыли в замкнутом объеме вызывает повышение избыточного давления (по отношению к атмосферному), которое зависит от физико-химических свойств пыли, а также от источника воспламенения. Рост избыточного давления p происходит по следующим причинам.

При взрыве происходит образование газообразных продуктов сгорания, объем которых превышает объем первоначальной смеси.

При взрыве происходит нагрев газообразных продуктов сгорания до высокой температуры. В соответствии с уравнением состояния

$$P = \rho RT, \quad (3.5)$$

где ρ , R , T – плотность, газовая постоянная и абсолютная температура продуктов взрыва, с ростом температуры возрастает также и давление.

В табл. 4.8 приведены данные по избыточному давлению взрыва для некоторых пылей (при концентрации $C_m = 50 \text{ г/м}^3$).

Таблица 4.8 – Избыточное давление взрыва для некоторых пылей

Параметр	Пылеобразующие		
	Сера	Сахарная пудра	Алюминий
P , МПа	0,073	0,080	0,095

С ростом концентрации пыли давление при взрыве резко возрастает.

4.5.4. Факторы, влияющие на взрыв пыли

На взрывоопасность пылевоздушных смесей оказывает влияние целый ряд факторов, в частности, тип источника воспламенения, влажность пыли и воздуха, дисперсность пыли, а также начальная температура смеси.

Наибольшую роль играют температура источника воспламенения и вели-

чина поверхности источника, соприкасающейся с пылью. Наименьший предел взрыва будет у того источника воспламенения, который обладает наиболее высокой температурой и развитой поверхностью (табл. 4.9).

Таблица 4.9 – Нижний предел взрыва некоторых веществ ($C_m, \text{г/м}^3$)

Вещество	Нагретая спираль (1200 °С)	Электросварка	Автомобильная свеча зажигания
Крахмал	7,0	10,3	13,7
Мука	10,3	10,3	Не воспламеняется
Сахар	10,3	17,2	34,4
Алюминий	7,0	7,0	13,7

Влага, содержащаяся в пыли, затрудняет ее воспламенение и распространение пламени по ней. Объясняется это тем, что в процессе нагрева пыли большое количество тепла тратится на испарение влаги. Зависимость давления взрыва от содержания влаги W в торфяной пыли приведена на рис. 4.6. Отметим, что на этом эффекте освоено тушение пожаров распылением жидкости – воды.

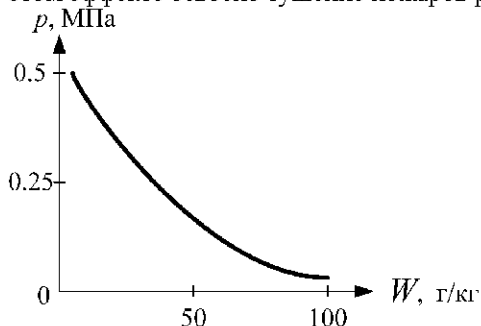


Рис. 4.6. Зависимость давления взрыва от содержания влаги в торфяной пыли (грамм влаги на килограмм пыли)

Взрывчатые свойства пыли возрастают по мере уменьшения размеров пылевых частиц (при увеличении степени дисперсности пыли). В табл. 4.10 приведены значения давления взрыва для пылей разной дисперсности в зависимости от диаметра частиц D .

Таблица 4.10 – Давление взрыва (P , МПа) для пылей разной дисперсности

Вещество	D , мкм			
	20	30	50	60
Древесина	0,13	0,12	0,11	0,07
Уголь	0,11	0,086	0,071	0,027
Мука	0,10	0,096	0,081	0,066

В табл. 4.11 приведены значения давления взрыва для алюминиевой пудры

с разным размером частиц.

Таблица 4.11 – Давление взрыва для алюминиевой пудры

D , мкм	C_m , г/м ³	P , МПа
0,3	70	1,06
0,6	70	0,86
1,3	70	0,77

Результаты исследований по влиянию температуры пылевоздушной смеси на давление взрыва для торфяной пыли представлены в табл. 4.12 для концентрации $C_m = 2,16$ кг/м³, что соответствует условиям максимального давления взрыва.

Таблица 4.12 – Влияние температуры торфяной пыли на максимальное давление взрыва

Параметры	Температура пылевой смеси, °С			
	10	25	200	300
Содержание кислорода, кг/м ³	0,29	0,27	0,17	0,14
Максимальное давление взрыва, МПа	0,250	0,225	0,165	0,120

Снижение давление взрыва при повышении температуры можно объяснить уменьшением содержания кислорода в единице объема смеси, поскольку в соответствии с уравнением состояния плотность газа обратно пропорциональна его температуре. При этом по мере снижения содержания кислорода состав пылевоздушной смеси может становиться выше стехиометрического, что приведет к снижению давления взрыва газа.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение стационарного и движущегося пламени, фронта пламени. Опишите структуру ламинарного кинетического пламени.
2. Дайте определение нормальной скорости распространения пламени и назовите ее численные значения для водорода и метана.
3. Каково практическое значение нормальной скорости горения как параметра пожароопасных свойств горючих газов?
4. Каковы особенности распространения пламени по пылевоздушным смесям? Каков механизм передачи тепла от фронта пламени в этом случае: теплопроводностью или излучением?
5. Назовите отличительные признаки кинетического и диффузионного пламени.
6. Опишите и изобразите структуру диффузионного пламени. Назовите примерную температуру диффузионного пламени, приведите примеры из прак-

тики.

7. Чем обусловлены форма и структура факела пламени при горении газовых струй? Фонтанов? Представьте графически структуру факела пламени при горении в диффузионном турбулентном режиме.

8. Чем обусловлены форма и структура факела пламени при горении жидкостей? Представьте графически структуру пламени при горении в диффузионном турбулентном и ламинарном режимах.

9. Как влияют конвективные потоки на форму факела пламени? Какие еще факторы оказывают влияние на параметры горения? Перечислите их и дайте объяснение причин их воздействия.

10. Какие процессы происходят с жидкостью при нагревании? Какова их роль в явлениях воспламенения и горения?

11. По какому механизму осуществляется прогрев жидкости в глубину, какова температура на поверхности жидкости перед факелом пламени при его распространении по поверхности, под факелом пламени при установившемся режиме выгорания?

12. Какие факторы оказывают влияние на массовую скорость выгорания жидкости?

13. В каком режиме могут гореть твердые горючие материалы (ТГМ)? Приведите примеры.

14. Рассмотрите механизм воспламенения и горения древесины.

15. Как влияет на параметры горения ориентация образца, размеры?

16. Какими параметрами характеризуют горение твердых горючих материалов?

17. Каковы особенности механизма теплопередачи и параметры пожарной опасности пылевидных горючих систем?

18. В чем особенности горения полимерных материалов?

19. Как происходит горение металлов? Какие продукты образуются?

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Лекция 5

Взрыв и его разновидности

Планн лекции

1. Понятие о взрыве.
2. Разновидности взрывов.
3. Взрывы в средах.
4. Особенности неконтролируемых взрывов.
5. Характеристика аварийных взрывов.

5.1 Понятие о взрыве

Взрывом называют физическое или/и химическое превращение вещества, при котором его энергия быстро переходит в энергию сжатия и движения са-

мого вещества или продуктов его превращения и окружающей среды.

Энергия взрыва может быть различной: химической, электрической, ядерной, термоядерной, тепловой, кинетической, энергией упругого сжатия.

Таким образом, под **взрывом** понимается явление, связанное с внезапным изменением состояния вещества, сопровождающееся резким звуковым эффектом и быстрым выделением энергии, приводящим к разогреву, движению и сжатию продуктов взрыва и окружающей среды.

При взрыве выделяющаяся энергия приводит к развитию двух основных процессов: дефлаграции и детонации.

Дефлаграция – процесс дозвукового горения, при котором образуется быстро перемещающаяся зона (фронт) химических превращений.

Дефлаграция способна симметрично распространяться во все стороны от источника зажигания. Она характеризуется генерацией низкой волны давления, не обладающей ударным действием.

Взрыв в форме дефлаграционного горения также называют **тепловым взрывом**.

Тепловой взрыв – явление горения, возникающее при самовоспламенении системы и сопровождающееся выделением большого количества теплоты.

При **тепловом самовоспламенении** причиной ускорения реакции окисления и возникновения горения является превышение скорости выделения теплоты в системе над скоростью теплоотвода. При тепловом взрыве передача энергии от одного слоя горючего вещества к другому происходит путем теплопроводности. Такие взрывы характерны, например, для горения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), горючих жидкостей (ГЖ), смесей газов и паров с воздухом, а также порохов и пр.

Детонация (от средневекового латинского *detonation* – взрыв; латинского *detono* – гремлю) – распространение со сверхзвуковой скоростью зоны быстрой экзотермической химической реакции, следующей за фронтом ударной волны.

Взрыв в форме детонации – это процесс передачи энергии, обусловленный прохождением ударной волны со сверхзвуковой скоростью. В случае детонационного взрыва газы образуются очень быстро, давление возрастает мгновенно до больших величин. Возникновение повышенного давления в области взрыва вызывает образование в окружающей среде ударной волны с сильным разрушающим действием.

Ударная волна – тонкая переходная область, распространяющаяся со сверхзвуковой скоростью, в которой происходит резкое увеличение плотности, давления и температуры вещества.

Явление дефлаграции и детонации наблюдается при взрывах, в основном, в газо-, паровоздушных смесях.

5.2 Разновидности взрывов

Взрывы подразделяются в зависимости от природы происхождения, агрегатного состояния среды, условий, вызывающих возникновение взрыва. По природе происхождения взрывы подразделяются на *химические* и *физические*, а также комбинированные взрывы.

5.2.1 Химические взрывы

К химическим взрывам относятся процессы быстрого химического превращения вещества, проявляющиеся горением и характеризующиеся выделением тепловой энергии за короткий промежуток времени и в таком объеме, что образуются волны давления, распространяющиеся от источника взрыва.

Химические превращения происходят в результате следующих реакций:

- разложения;
- окислительно-восстановительных;
- поляризации, изомеризации и конденсации.

По характеру взрывного процесса в пространстве все химические взрывы подразделяются на:

- точечные (сосредоточенные);
- объемные.

Точечными взрывами являются, в основном, взрывы твердого или жидкого вещества, занимающие малый объем относительно зоны воздействия. Примером может служить взрыв заряда взрывчатого вещества, например, тринитротолуола и др.

Объемный взрыв представляет собой взрыв газо-, паро- или пылевоздушного облака, занимающего значительный относительно зоны воздействия объем. При таком взрыве образуется значительное паро-, газозвездное облако.

Облако представляет собой разогретую горящую смесь, называемую огненным шаром. **Огненный шар** – это крупномасштабное диффузное пламя сгорающей массы горючего или парового облака, поднимающегося над поверхностью земли (ГОСТ Р 12.3.047-98). Огненный шар распространяется в среде со значительной скоростью.

Итак, **химические взрывы** – это взрывы, связанные с внезапным изменением химического состояния вещества, сопровождающиеся крайне быстрым выделением энергии и образованием сжатых газов, способных производить механическую работу.

5.2.2 Физические взрывы

К физическим взрывам относятся процессы, приводящие к возникновению внутреннего давления, которое превышает предельно допустимые значения для оборудования.

К физическим относятся взрывы:

- сосудов, работающих под давлением;
- оборудования из-за увеличения давления внутри него выше нормы;
- электрические;
- за счет энергии фазового перехода «жидкость – кристалл»;
- физическая детонация.

а) Взрывы сосудов, работающих под давлением

Причины, вызывающие взрывы:

- снижение прочности стенок сосуда;
- заполнение емкости сосуда сверх нормы;
- дефекты, допущенные при монтаже, ремонте сосуда;

- конструктивные недостатки сосуда;
- коррозия и эрозия стенок сосуда.

При таких взрывах возникающее внутреннее давление в сосуде превышает предельно допустимое значение. Это приводит к разгерметизации сосуда с последующим взрывом.

б) Взрывы оборудования из-за увеличения давления внутри него

Причинами таких взрывов является:

- внезапное уменьшение или прекращение расхода воды в паровых котлах;
- поломка приборов автоматики, контролирующей подачу пара;
- нарушение температурного режима оборудования, приводящее к нагреванию паров или газов выше установленного режима;
- снижение уровня воды (упуск) в паровых котлах.

в) Электрические взрывы

Электрические взрывы – это мощные искровые разряды в газах (например, молния) и взрывы металлических проводников (ЭВП) при пропускании через них токов большой плотности (порядка 10^7 А/см²) за 10^{-5} ... 10^{-7} с.

Электрический взрыв проводников (ЭВП) – это резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии, приводящее к нарушению металлической электропроводности и сопровождающееся образованием ударной волны и электромагнитного излучения.

г) Взрывы за счет энергии фазового перехода «жидкость – кристалл»

Причины, вызывающие взрывы:

- вскипание расплава;
- быстрая (мгновенная) перекристаллизация расплава, т. е. быстрое образование кристалла.

Исследования механизмов таких взрывов показали, что их не удастся объяснить с позиции «вскипания» жидкости с последующим образованием метастабильного состояния. Энергия таких взрывов определяется энергией скрытого перехода в системе «жидкость-кристалл».

д) Физическая детонация

При смешении горячей и холодной жидкостей, когда температура одной из них значительно превышает температуру кипения другой (например, при вылипании расплавленного металла в воду), может возникать физическая детонация (physiraldetonation, vapourexpllosion).

Механизм протекания физической детонации заключается в быстром (взрывном) испарении парожидкостной смеси, образовавшейся при смешении горячей и холодной жидкостей. В результате возникает ударная волна с избыточным давлением в жидкой фазе, достигающим тысячи атмосфер.

5.2.3 Комбинированные взрывы

Комбинированные взрывы - это взрывы, сопровождающиеся выделением энергии и образованием сжатых газов в результате последовательного протекания физического и химического взрывов (или сначала химического взрыва, затем физического), работа которых полностью или частично суммируется.

Комбинированные взрывы по природе механизма возникновения энергии

подразделяют следующим образом:

- явление BLEVE;
- ядерные взрывы;
- термоядерные взрывы.

BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) - это взрыв расширяющихся паров вскипающей жидкости. Сущность этого явления заключается в следующем: при наличии источника воспламенения происходит перегрев горючей жидкости или сжиженного горючего газа.

Резкое падение давления в сосуде вызывает вскипание находящейся в нем жидкости и образование воздушной ударной волны.

Ударная волна вызывает разрушения оборудования, выброс газо-, паровоздушного облака.

Причины, вызывающие явление BLEVE:

- емкости под давлением, наполненные легкокипящей жидкостью (чаще всего – сжиженным горючим газом), подвергаются внешнему нагреву;
- в процессе нагрева отмечается рост внутреннего давления. Для образования явления BLEVE необходимы следующие условия:

- жидкость, хранящаяся в герметичном сосуде под давлением, к моменту вскипания (за счет сброса давления) должна быть «термодинамически перегретой» выше некоторого характерного предела относительно состояния насыщения при атмосферном давлении;

- в результате аварийной разгерметизации или разрушения корпуса сосуда должно произойти резкое падение давления над поверхностью раздела жидкой и паровой фаз.

Нарушение целостности сосуда может происходить из-за:

- переполнения сосуда СУГ с последующим его нагревом;
- внешних механических воздействий осколков от разрушения других сосудов, переворачивания и пробоя цистерн во время транспортирования и т. п.;
- внешних тепловых воздействий, таких как локальный перегрев корпуса и связанное с этим резкое снижение его механической прочности.

Дополнительным фактором опасности при возникновении эффекта BLEVE являются осколки от разорвавшегося корпуса, увеличивающие зону потенциальной угрозы вокруг резервуаров для хранения сжиженных газов.

Стадии образования расширяющихся паров вскипающей горючей жидкости (BLEVE):

- действие пламени на сосуд, находящийся под давлением;
- рост давления в сосуде;
- перегрев и потеря прочности стенки, как следствие, их разрушение под действием внутреннего давления с образованием волны давления в окружающей среде;
- выброс с одновременным диспергированием жидкости в окружающее пространство из сосуда и мгновенное ее испарение с образованием парового облака;
- воспламенение этого облака с образованием волн давления и огненного шара.

К взрывам, связанным с более фундаментальными превращениями веществ, относятся **ядерные взрывы**. При ядерном взрыве происходит превращение

атомных ядер исходного вещества в ядра других элементов, которое сопровождается освобождением энергии связи элементарных частиц (протонов и нейтронов), входящих в состав атомного ядра. (При делении всех ядер, содержащихся в 50 г урана или плутония, освобождается такое же количество энергии, как и при детонации 1000 т тринитротолуола). Существует другой тип ядерной реакции – реакция синтеза легких ядер, сопровождающаяся выделением большого количества энергии. Процесс синтеза, протекающий при высокой температуре, называют **термоядерной реакцией**.

5.3 Взрывы в средах

Взрывы происходят в различных средах. В зависимости от места первоначального выделения энергии взрывы подразделяются на:

- воздушный взрыв – это взрыв заряда в газе в отсутствие отражающих поверхностей;

- подземный взрыв – взрыв заряда в грунте;

- подводный взрыв – взрыв заряда в воде;

- наземный взрыв – взрыв заряда на поверхности грунта (поверхностный).

Подземные взрывы являются контролируруемыми взрывами. В зависимости от глубины заложения заряда в грунт принято различать:

- камуфлетный подземный взрыв;

- подземный взрыв с выбросом грунта. Особенности таких взрывов заключаются в следующем:

- при камуфлетном взрыве не происходит раскрытия грунтового канала (выброса грунта в атмосферу);

- при подземном взрыве с выбросом грунта происходит раскрытие грунтового купола и образование воронки выброса.

При подводном взрыве в момент выхода детонационной волны на поверхность начинает распространяться ударная волна. Вслед за ударной волной движется граница раздела между продуктами детонации и водой.

При этом в воде образуется полость с газообразными продуктами детонации, обладающими колоссальной энергией.

5.4 Особенности неконтролируемых взрывов

В зависимости от причин, вызывающих взрыв, принято деление взрывов на контролируемые и неконтролируемые.

Контролируемые взрывы используются для решения экономических задач.

Неконтролируемые взрывы происходят случайно, поэтому их называют случайными.

Случайные взрывы происходят:

- при изготовлении, хранении, транспортировке горючих, взрывоопасных веществ;

- нарушении технологических режимов, поломке оборудования. Случайные взрывы подразделяются на:

- взрывы газов, паров и пыли в замкнутых объемах без избыточного давления;

- взрывы сосудов с газом под давлением;

- взрывы, вызванные горением;
- взрывы емкостей с перегретой жидкостью;
- взрывы неограниченных облаков пара;
- физические (паровые) взрывы и др.

а) Взрывы паров горючего и пыли в замкнутых объемах

Такие взрывы, как правило, происходят при неисправности оборудования. Горючее подтекает, пары его смешиваются с воздухом и образуется горючая смесь, которая вступает в контакт с уже имеющимися парами. Для возникновения таких взрывов необходимы следующие условия: высокая концентрация пыли в замкнутых объемах (помещениях реакторов, топочных устройствах, трубопроводах и пр.) и спонтанное воспламенение пыли.

б) Взрывы сосудов с газом под давлением

Инертные газы (азот, аргон и др.), находящиеся в сосудах под давлением, могут вызывать взрывы. Причины простых взрывов сосудов под давлением можно подразделить на две группы.

К первой группе относятся нарушения целостности корпуса.

Вторая группа аварий связана с перегревом сосуда.

Имеют место и взрывы сосудов под небольшим давлением – это взрывы паровых котлов. Например, крупный паровой котел общего назначения взорвется, если внутреннее давление повысится лишь на 10... 15 кПа.

в) Взрывы, вызванные горением

Особенно чувствительны к взрывам, вызванным горением, магистрали со сжатым воздухом. Горючим веществом в этом случае являются масляные или нагаро-масляные отложения на стенках. При таких взрывах разрушения локализованы, что типично для взрывов в сосудах с большим отношением длины к диаметру L/D.

г) Взрывы газовых емкостей с последующим горением в атмосфере

Разрушения при этом типе взрывов подобны взрывам, вызванным горением. Основное различие заключается в образовании в этом случае ***огненного шара***, размер которого зависит от количества выброшенного в атмосферу газообразного горючего. Если в емкости находится газообразное топливо, то его количество намного меньше того, которое может храниться в той же емкости в жидком виде. Поэтому последствия таких огненных шаров не столь серьезны, как в случае взрывов емкостей с перегретой жидкостью.

д) Взрывы емкостей с перегретой жидкостью

При перегреве жидкости, хранящейся в емкости, наблюдается явление BLEVE. Перегревы происходят при разрыве емкости с жидкостью в очаге пожара. В этом случае создается давление паров жидкости, превышающее атмосферное. Емкость с перегретой жидкостью разрушается.

е) Взрывы неограниченных облаков пара

Взрыв неограниченного облака пара может произойти в результате стечения обстоятельств. Во-первых, необходим массовый выброс горючего (например, углекислого газа) либо в атмосферу, либо на поверхности земли. После выброса горючего в атмосферу развитие ситуации может пойти по четырем направлениям:

- выброшенное горючее рассеивается без воспламенения;
- во время выброса горючее загорается, как правило без взрыва;
- выброшенное горючее рассеивается на большой площади; после некоторой задержки облако зажигается, и происходит обширный пожар;
- последовательность событий такая же, как и в третьем случае, но после начала пожара пламя заметно ускоряется и образуется опасная взрывная волна.

5.5. Характеристика аварийных взрывов

В химических и нефтехимических производствах используется и перерабатывается большое количество горючих и взрывоопасных материалов. Поэтому высока потенциальная опасность взрывов большой разрушительной силы, приводящих к травмам обслуживающего персонала, наносящих значительный материальный ущерб народному хозяйству.

Анализ крупных аварий показывает, что при взрывах больших объемов парогазовых выбросов разрушению подвергаются не только здания и сооружения самих промышленных предприятий, но и близлежащих жилых массивов.

Как показывает анализ аварий, отдельные производства, характеризующиеся большой потенциальной опасностью, недостаточно снабжены средствами, предупреждающими залповый выброс горючих продуктов в атмосферу и взрывы в закрытых системах. С другой стороны, ряд производств со сравнительно невысокой потенциальной опасностью необоснованно оснащены ненужными и дорогостоящими средствами противоаварийной защиты.

Изучение характерных опасностей типовых химико-технологических процессов дает возможность еще на стадии исследовательских и проектных работ выбрать наиболее рациональное аппаратное оформление и соответствующей надежности и класса точности КИП, средства автоматизации и противоаварийной защиты в зависимости от физико-химических свойств веществ и характера процесса.

Важнейшим обособленным направлением повышения взрывозащиты химико-технологических процессов во всех случаях является устранение внешних постоянных и случайных источников воспламенения выбрасываемых в атмосферу горючих и взрывоопасных веществ.

Из опубликованного ВНИИТБХП анализа аварий следует, что основное их количество (81 %) связано с ведением химико-технологических процессов, 13 % с подготовкой оборудования к ремонту, ремонтными работами или приемом оборудования из ремонта и 6 % - по другим причинам.

Аварии катастрофических размеров, сопровождающиеся разрушением зданий и сооружений предприятий и прилегающих жилых районов отмечены в крупнотоннажных производствах аммиачной селитры, капролактама, полиэтилена, синтеза спирта, хлор-пренового каучука и др.

Анализ аварий в химической и нефтехимической промышленности в сочетании с математической обработкой статистических данных позволил выделить наиболее характерные опасности химических производств:

- образование взрывоопасного облака парогазовоздушных смесей над территорией предприятия и близлежащих жилых районов, а также в объеме помещений производственных зданий;

– образование взрывоопасных парогазовых смесей в аппаратуре и иницировании их внутренними источниками воспламенения в аппаратуре и трубопроводах;

– образование жидких или твердых взрывоопасных продуктов и накопление их в аппаратуре, а также иницирование взрыва внутренними источниками воспламенения;

– образование взрывоопасных пылевоздушных смесей в производственных помещениях и в аппаратуре и иницирование взрыва внутренними и внешними источниками воспламенения;

– проявление внешних источников воспламенения, иницирование взрыва парогазовых и жидкостных технологических выбросов.

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Лекция 6.

Взрывы горючих газов и пыли. Газовый режим угольных шахт

План лекции.

1. Оценка и предупреждение опасности взрывов горючих газов при пожаре в шахте.

2. Природные и технологические причины взрывов угольной пыли. Пылевой режим угольных шахт.

Специфической особенностью угольных шахт, опасных по газу или разрабатываемых пласты, опасные по взрывам пыли, является наличие в рудничной атмосфере метана и угольной пыли, которые в смеси с воздухом могут образовывать взрывчатые системы.

Метан выделяется в атмосферу угольных шахт из массива, а также из разрыхленного взрывом или механическим способом угля. Различают три вида выделения газа:

– обычное – из пор и трещин, невидимых глазом;

– суфлярное – из трещин, видимых глазом;

– внезапное, когда происходит выброс газа из толщи массива обычно в короткое время.

Пыль образуется при всех процессах горного производства. Однако из всех производственных процессов взрывные работы в угольных шахтах характеризуются наибольшей интенсивностью пылевыведения, т.е. количеством пыли, поступающей в рудничную атмосферу в единицу времени. Образовавшаяся угольная пыль некоторое время находится в воздухе во взвешенном состоянии, оседая затем на почве, стенках выработки и на крепи.

Запыленность рудничной атмосферы может быть очень большой, так как помимо пыли, образовавшейся, например, при взрыве шпуровых зарядов ВВ, во взвешенном состоянии может переходить под действием воздушной ударной волны угольная пыль, ранее осевшая на стенках и на почве выработки.

Поэтому среди опасностей горного производства наиболее тяжелыми по своим последствиям являются аварии, связанные с воспламенением метана и угольной пыли, которые в большинстве случаев носят характер катастроф. Они сопровождаются значительными человеческими жертвами, приводят к крупным материальным потерям, наносят повреждения подземным коммуникациям и оборудованию, и нередко разрушают их или выводят из строя.

Воспламенения метана или другого горючего газа и угольной или другой органической пыли относятся, как известно, к химическим взрывам.

Химическим взрывом называется самораспространяющееся с большой скоростью химическое превращение газа или пыли, протекающее с выделением большого количества тепла и образованием большого объема газообразных продуктов.

Из этого определения вытекают четыре основных условия, которым должна удовлетворять химическая реакция для того, чтобы она могла протекать в форме взрыва:

- экзотермичность;
- образование газов или паров;
- большая скорость (крайне быстрое протекание явления);
- способность к самораспространению.

Каждое из этих условий играет немалую роль и не может быть исключено, иначе процесс не будет взрывом.

Степень взрывоопасности смеси газов определяется известной формулой Ле-Шаталье

$$n_X = 100 \left(\frac{c_1}{N_1} + \frac{c_2}{N_2} + \dots + \frac{c_i}{N_i} \right) = 100 \sum_{n=1}^i \left(\frac{c_n}{N_n} \right),$$

где $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$ – концентрационные пределы воспламенения отдельных газов, % по объему; N_1, N_2, N_i – содержание отдельных газов в смеси по объему.

Поскольку отношения $c_1/N_1, c_2/N_2, \dots, c_i/N_i$ характеризуют степень взрывоопасности отдельных газов, то степень взрывоопасности смеси различных горючих газов равна сумме степеней взрывоопасности отдельных горючих:

$$n_X = n_1 + n_2 + \dots + n_i = \sum n_i.$$

Объемные пределы взрываемости метановоздушных смесей в графическом представлении приведены на рис. 6.1:

6.1. Оценка и предупреждение опасности взрывов горючих газов при пожаре в шахте

Образовавшиеся при взрыве газы или пары, будучи нагретыми теплотой взрыва, производят механическую работу разрушения.

Для возникновения вспышек и взрывов необходимо иметь две составляющие – взрывчатую газозоудушную или пылевоздушную смесь и источник ее воспламенения.

По опубликованным в отечественной литературе данным основными источниками воспламенения в шахтах являются:

- производство взрывных работ с нарушением «Единых правил безопасно-

- сти при взрывных работах» – 36% от всех происшедших взрывов и вспышек;
- фрикционное искрение (26%);
 - электрическое искрение (18%);
 - прочие источники – 20%.

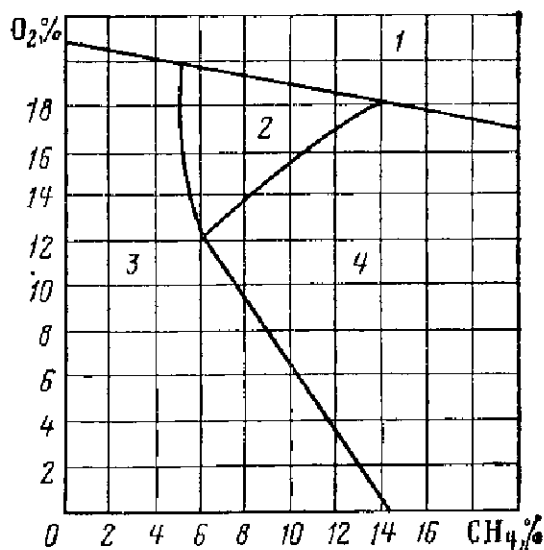


Рис. 6.1 – Объемные пределы взрываемости метановоздушных смесей: 1 – неосуществимая смесь, 2 – взрывчатая смесь, 3 – не взрывчатая смесь, 4 – смесь, могущая стать взрывчатой при добавлении воздуха.

Основным источником воспламенения являются взрывные работы. Так например, в период с 1975 по 1995 г. (за 20 лет) от взрывных работ в шахтах бывшего СССР произошел 21 взрыв метана и угольной пыли.

Второе место по опасности возникновения взрывов (вспышек) занимает фрикционное искрение. Оно возникает при соударении стали и сплавов, особенно обладающих высокой твердостью и большой шероховатостью, с кварцевыми или пиритосодержащими породами, например, крепким песчаником и колчеданом.

Воспламенение метана в результате фрикционного искрения преимущественно имели место:

- в очистных выработках – при работе добычных комбайнов во время выемки угля и при обрушении пород кровли (в механизированных очистных забоях в последние годы наметилась тенденция увеличения частоты воспламенения пылеметановоздушных смесей от фрикционного искрения);
- в тупиковых подготовительных выработках – при работе очистных и проходческих комбайнов, а также при бурении скважин.

При этом необходимо отметить, что если в очистных забоях в развитые взрывы переходит всего до 1,5% локальных вспышек метана, инициируемых фрикционными искрами при работе выемочных машин (лава редко бывает полностью загазированной), то в подготовительных выработках во взрывы метана и угольной пыли переходит до 20% вспышек, возникающих при работе проходческих комбайнов.

Анализ взрывов и вспышек метана от электрооборудования и кабелей (третье место среди источников воспламенения) показывает, что наибольшее

количество воспламенений метановоздушной смеси произошло:

- вследствие искрения при повреждении кабелей, главным образом, гибких, питающих выемочные и проходческие машины, электросверла;
- в результате искрения при вскрытии и ремонте электрооборудования под напряжением.

Следует отметить, что температура электрической дуги и электрической искры равна 4000 °С.

Среди прочих источников воспламенения взрывчатых пылегазовых смесей в шахтах следует назвать такие, как:

- экзогенные пожары;
- искрения и горения при эксплуатации пневмооборудования;
- самовозгорание угля (эндогенные пожары);
- электростатическое искрение;
- сварочные работы;
- курение (температура открытого пламени спички равна 1200 °С, тлеющей папиросы – 600... 800 °С).

Существенную опасность представляют эндогенные пожары на конвейерах (загорание приводов, турбомуфт и конвейерных лент). Поэтому выработки, оборудованные конвейерным транспортом, особо опасны в отношении возникновения и распространения по ним взрывов метана и угольной пыли.

Для объективной оценки опасности взрывов метана и угольной пыли в шахтах, а также эффективности средств борьбы с ними МакНИИ и другие организации постоянно осуществляют сбор, анализ и статистическую обработку фактического материала по расследованию несчастных случаев, в т.ч. взрывов и вспышек на предприятиях угольной промышленности.

Результаты анализа аварий, происшедших в шахтах бывшего Минуглепрома СССР за 1965... 1995 гг., выглядят следующим образом.

По характеру протекания все аварии распределяются следующим образом: вспышки – 75%; взрывы – 25%. Это соотношение примерно сохраняется и в другие временные периоды.

Например, в течение 1967... 1991 гг. в шахтах западных регионов бывшего СССР зарегистрировано 69 случаев воспламенений метановоздушной смеси, из них 16 взрывов и 53 вспышки. Кроме того, произошло 18 происшествий, связанных с удушьем и отравлением людей в горных выработках.

По виду взрывоопасной среды, принявшей во взрыве, аварии распределяются следующим образом:

- взрыв (вспышка) метана – 71%;
- взрыв метана с участием угольной пыли – 28%;
- взрыв угольной пыли – 1%.

Следует подчеркнуть, что взрывы угольной пыли обладают разрушительной силой и сопровождаются значительным выделением вредных газов, особенно окиси углерода.

Распределение аварий по причинам загазирования:

- неудовлетворительное проветривание – 71%;
- выделение метана из отбитого (разрушенного) угля – 14%;
- наличие трещин, заполненных метаном – 10%;

– прочие – 5%.

По времени образования опасной концентрации метана аварии, происшедшие при взрывных работах, распределяются:

– до взрывания зарядов – 50,0%;

– после или во время взрывания зарядов – 35,3%;

– время не установлено – 14,7%.

По местам происшествия воспламенения:

– тупиковые горные выработки – 57%;

– очистные забои – 24%;

– выработанное пространство лав и действующие общешахтные выработки – 19%.

При этом анализ показал, что особую опасность в отношении взрывов представляют протяженные тупиковые выработки, проветривание которых затруднено. Причем большинство такого рода аварий произошло в горных выработках, проводимых смешанным забоем.

На основании анализа установлено, что подавляющее число воспламенений метановоздушной смеси (88,5% вспышек и 86,6% взрывов) произошло в шахтах с относительной газообильностью свыше 15 м³/т с.б.м. В тоже время характерно, что сравнительно большая доля воспламенений газа (5,8% вспышек и 11,5% взрывов) приходится на шахты с газообильностью 10 м³/т.с.б.м.

Вредные последствия газопылевого взрыва обусловлены динамическими, тепловыми и токсическими воздействиями.

Рассмотрим краткие сведения по всем этим факторам.

6.1.1 Динамическое воздействие взрыва

Давление во фронте ударной волны (УВ), возникающее при взрывном горении пылеметановоздушных смесей, составляет 0,8... 1,0 МПа, а иногда может достигать 1,6 МПа. В экспериментальных штольнях давление взрыва достигало 2,8 МПа.

Причем на различные объекты действует не только избыточное давление, но и скоростной напор потока газа, движущегося за фронтом УВ. При таких нагрузках разрушающее действие взрыва очень велико.

В качестве примера познакомимся с характером повреждения подземных коммуникаций и оборудования, а также тяжестью травм в зависимости от величины избыточного давления в УВ (табл. 6.1 и 6.2).

Таблица 6.1 – Динамические воздействия взрыва

Значение избыточного давления в УВ, МПа	Скорость потока за УВ, м/с	Характер повреждения
1	2	3
0,005	11	Разрушение стекла
0,015	35	Деформация подвижных трубопроводов

0,035	70	Обрыв электрокабелей
0,040	79	Опрокидывание и поломка лебедок, вентиляторов
0,050	98	Выведение крепи из рабочего состояния
0,10	166	Отрыв шпал от рельсов, деформация рельсов
0,14	259	Опрокидывание электровозов и проходческих машин, деформация их частей и деталей; сбрасывание с рельсов шахтных вагонеток
0,30	364	Сильная деформация железобетонной стены толщиной 25 см с образованием больших трещин

Таблица 6.2 – Степень тяжести травм в зависимости от избыточного давления в УВ

Степень тяжести травм	Избыточное давление, МПа
Легкие – ушибы, вывихи, временные повреждения слуха, легкая контузия	0,02... 0,04
Средние – серьезные контузии всего организма, повреждение органов слуха, кровотечение из носа и ушей, вывихи конечностей	0,04... 0,06
Тяжелые – сильные контузии всего организма, тяжелые переломы конечностей, сильные кровотечения из носа и ушей	0,06... 0,10
Крайне тяжелые – возможен смертельный исход	Более 0,10

Поэтому взрыв метана и угольной пыли в шахтах травмирует людей, вызывает деформацию и разрушение крепи; разрушение, растрескивание и разрывы различного рода шахтных перемычек, дверей и перегородок; разрыв вентиляционных ставов, трубопроводов, кабелей, шлангов; перемещение и повреждение горного оборудования, машин, подвижного состава по выработкам; повреждение поверхности различных объектов, перемещающимися под действием скоростного напора предметами (кусками породы, угля, дерева и т.п.).

За зоной сжатия следует зона разряжения, в которой направление движения потока изменяется на обратное. Увеличению скорости обратного потока может способствовать конденсации паров воды в продуктах взрыва (ПВ). Обратный поток, имея высокую скорость, также оказывает динамическое воздействие («обратный удар»), но оно, как правило, значительно слабее, чем при прямом ударе.

При давлении в волне разряжения равном 0,054...0,080 МПа скорость потока может достигать 50... 165 м/с. При таких скоростях газового потока возникают дополнительные разрушения с перемещением объектов воздействия в направлении, противоположном распространению взрывного горения. Поэтому могут

быть следы динамического воздействия в противоположных направлениях. Направление взрыва можно проследить по динамическим проявлениям, требующим сравнительно больших затрат энергии (направление сдвига тяжелого оборудования, направление отброса элементов перемычек, характер деформации металлической крепи и т.п.). В зоне воспламенения перемещение предметов при “прямом” ударе не происходит. Поэтому скопление различных предметов в этой зоне может быть обусловлено только транспортирующим давлением газового потока при “обратном ударе”.

6.1.2 Тепловое воздействие взрыва

Температура продуктов взрыва метана в неограниченном объеме достигает 1875 °С, а внутри замкнутого объема –2650 °С.

Температура фронта пламени взрыва может достигать 2500 °С.

Интенсивность теплового воздействия взрыва зависит не только от температуры пламени и продуктов взрыва, но и от времени ее действия (скорости пламени). С ускорением пламени интенсивность термического воздействия уменьшается и при высоких скоростях горения видимые признаки горения могут отсутствовать или в явной форме не прослеживаться.

Более чувствительными к термическому воздействию являются волокнистые края разорванной бумаги или ткани, ворсинки текстильных материалов, древесные волокна и т.д. Исследование образцов этих материалов под микроскопом позволяет более точно установить признаки воздействия на них высокой температуры.

Наиболее четко следы теплового воздействия взрыва бывают выражены на газетной и оберточной бумаге (бумага обгорает, становится хрупкой), на изоляции провода или кабеля (изоляция обугливается, рассыпается), на полиэтилене (сгорает на 70%, оставшаяся часть вся расплавляется, деформируется), на конвейерной ленте (концы прокладок оплавляются до 11 мм, лента чернеет), на материале вентиляционных труб (поверхность сгорает, края оплавляются). Дерево под действием теплового воздействия высыхает, края неровностей обгорают, образуются потеки смол. Брезент спецодежды чернеет, могут быть желтые подпалены, края и ворсинки на поверхности обгорают.

При взрывах метана особенно сильно сгорают предметы вблизи источника воспламенения и на расстоянии до 10...20 диаметров выработки от него. У предметов, находящихся в зоне развитого взрывного горения на расстоянии 30...60 диаметров от источника, поверхность сгорает только на стороне, обращенной к источнику. На теневой стороне около 50% поверхности остается не поврежденной. На расстоянии более 65 диаметров от источника воспламенения и далее в зоне выброса пламени на поверхности предметов наблюдаются незначительные следы действия высокой температуры.

Особенно сильное сгорание различных предметов наблюдается при воспламенении скоплений метана с концентрацией вблизи верхнего предела взрываемости. В этих случаях длина участков выработки с признаками горения зависит от протяженности местных скоплений и может быть весьма значительной. При горении переобогащенных смесей наряду с отмеченными выше признаками теплового воздействия взрыва встречаются отложения копоти.

Ожоги наблюдаются у пострадавших в зонах воспламенения, развитого взрывного горения и выброса пламени. Тяжесть ожоговых травм снижается по мере удаления от источника воспламенения в направлении движения фронта пламени.

6.1.3 Токсическое воздействие

Выражается в отравлении окисью углерода (угарным газом).

Концентрация окиси углерода в ПВ может достигать 4... 8%. В тоже время при концентрации окиси углерода 1% человек теряет сознание после нескольких вдохов, а через 1... 2 мин. наступает смерть. Отравление окисью углерода обычно отмечаются в зонах воспламенения, развитого взрывного горения и выброса пламени.

Отравляющее действие окиси углерода при взрывах усиливается в связи с резким снижением содержания кислорода, концентрация которого в ПВ может снижаться до 1... 3% (табл. 6.3).

Таблица 6.3 – Степень токсичного воздействия при снижении содержания кислорода в атмосфере.

Содержание O ₂ , %	Состояние пострадавшего
16... 12%	Учащение дыхания и сердцебиения, одышка, головная боль, нарушение зрения, тошнота, шум в ушах
10... 6%	Тяжелая одышка, слабость, синюшность кожных покровов, повышение температуры тела, судороги, потеря сознания
ниже 6%	Судороги, потеря дыхания и через 6... 8 мин. остановка сердечной деятельности

Особую опасность представляет так называемый «мертвый воздух», состоящий из азота и углекислого газа. «Мертвый воздух» плохо проветривается, т.к. тяжелее воздуха, не обнаруживается заранее по запаху и другим признакам. Он обладает коварным свойством мгновенного действия – от одного вдоха парализует дыхательные функции, человек теряет сознание и падает. В результате возникали случаи удушья 2-х, 3-х человек последовательно в одной и той же выработке при попытке спасти предыдущего пострадавшего, не предполагая существующей опасности.

6.2. Природные и технологические причины взрывов угольной пыли. Пылевой режим угольных шахт

Взрывчатость (взрывоопасность) - это способность вещества или смеси веществ к воспламенению от теплового или другого внешнего воздействия (инициирующего импульса – источника воспламенения).

Взрывоопасность (взрывчатость) рудничной атмосферы определяется концентрационными пределами воспламенения (КПВ) смесей метана и угольной пыли с воздухом и характеризуется

- температурой вспышки (критической температурой воспламенения),
- минимальной энергией воспламенения (чувствительностью),
- скоростью взрывного горения и другими параметрами (например, взрывным давлением).

Предельное значение концентрации горючего в смеси с воздухом (кислородом), при котором еще возможно самораспространяющееся воспламенение, называется концентрационным пределом воспламенения (взрыва, взрываемости) (КПВ).

Расследование шахтных аварий показывает, что, как правило, крупные аварии начинались со вспышки метановоздушной смеси и переходили во взрывы пылевоздушных смесей, которые способны распространяться на довольно значительные расстояния, вызывая катастрофические разрушения на пути их следования.

Первое обусловлено, главным образом, более низкой чувствительностью пылевоздушных смесей к воспламеняющему (внешнему) импульсу по сравнению с метановоздушными, а также более высокой критической температурой вспышки, что видно из табл. 6.4.

Таблица 6.4 – Параметры воспламенения смесей

Вид смеси	Минимальная энергия воспламенения, Дж	Критическая температура воспламенения, °С
Метановоздушная (МВС)	$0,28 \cdot 10^{-3}$	650
Пылевоздушная (ПВС)	15,0	850

Минимальный объем очага воспламенения МВС, способный вызвать взрыв мелкодисперсной угольной пыли, составляет $0,1 \text{ м}^3$, а среднedisперсной – $0,25 \text{ м}^3$. Установлено, что давление $2,5 \text{ кН/м}^2$ ($0,0025 \text{ МПа}$) является предельным значением динамического давления, необходимого для развития взрыва угольной пыли.

Поэтому разработка безопасных параметров способов и средств взрывозащиты ведется, в основном, с целью предотвращения воспламенения метановоздушных смесей. Однако проверка эффективности и надежности их действия производится в пылевоздушных смесях.

6.2.1. Взрывчатость пылевоздушных смесей

Под термином «пыль» следует понимать совокупность тонкодисперсных твердых частиц органического или минерального происхождения. Если взглянуть на пыль в микроскоп, то можно увидеть собрание всех видов холодного оружия: крючья, копыя, кинжалы, ножи.

Всякая пыль, горючая по своим химическим или физическим свойствам, при определенной концентрации с воздухом взрывоопасна. Для нейтрализации взрывчатых свойств пылеметановоздушных смесей необходимо снижение ки-

слорода примерно до 13%. При содержании кислорода в пылевом аэрозоле ниже 6% не только взрыв, но и горение пыли невозможно (даже особо опасная пыль серы требует 8,5% кислорода). Угольная пыль влажностью 17% считается невзрывчатой.

Взрывчатость угольной пыли зависит от многих факторов. Рассмотрим их.

Химический состав угольной пыли, в первую очередь, выход летучих веществ, отнесенных к беззольной и безводной массе.

Принято считать, что количество летучих веществ (продуктов), отнесенных к беззольной и безводной массе, является главным показателем степени взрывчатости угольной пыли (кроме того, на степень взрывчатости влияет состав летучих веществ, степень окисленности углей и их петрографический состав). Пыль длиннопламенных и газовых углей, содержащих много летучих веществ, как правило, легко воспламеняется и, наоборот, пыль антрацитов, почти не содержащих летучих веществ, практически не взрывается.

По выходу летучих веществ осуществляют отнесение угольных пластов к опасным по взрыву пыли, а также определяют приняла ли угольная пыль участие во взрыве.

Угольная пыль шахтопластов с выходом летучих веществ (при массовой их доле) 6% и менее, согласно принятым как у нас, так и за рубежом методикам испытаний, является невзрывчатой.

Согласно правилам безопасности, к опасным по взрыву пыли относятся пласты угля (кроме антрацитов) с выходом летучих веществ 15% и более, а также пласты угля (кроме антрацитов) с меньшим выходом летучих веществ, взрываемость пыли которых установлена лабораторными испытаниями.

При содержании летучих более 15% взрывчатость пыли быстро возрастает. Наиболее опасной считается угольная пыль с выходом летучих веществ 27... 35%.

Поэтому при лабораторных испытаниях в МакНИИ средств взрывозащиты применяется угольная пыль, полученная искусственным измельчением угля пласта т₃ «Макеевский» шахты «Чайкино», содержащая 5% золы, 1,5% влаги и 34,5% летучих веществ на безводную и беззольную массу.

Поскольку процесс горения при взрыве аэрозвеси происходит в потоке, то при столкновении пылинок их жидкие пленки могут сливаться, при остывании образуя на крепи, стенках выработки и на поверхности горношахтного оборудования сплошную массу, заполненную газообразными и твердыми продуктами пиролиза, т.е. корку спекшегося шлака. Такие образования называются «коксыком» и служат одним из признаков, по которому судят об участии пыли во взрыве при расследовании аварий в шахтах. Образование «коксыков» присуще только пыли спекающихся углей (Г, Ж, К, ОС). При взрыве пыли неспекающихся углей (Б, Д, Т) «коксыков» не образуется и ее участие во взрыве можно установить только по убыли летучих веществ.

Взрыв угольной пыли и распространение его по выработкам или участие угольной пыли во взрыве метана устанавливается по результатам технического анализа отобранных при расследовании взрыва пластовых проб угля, «коксыка» и отложившейся пыли. Убыль летучих веществ в пробах коксыка или отложившейся пыли по сравнению с таковыми в пластовой пробе угля на 6... 10% и бо-

лее свидетельствует о том, что пыль в местах отбора проб могла явиться носителем взрыва даже при отсутствии в атмосфере метана. При убыли летучих веществ менее 6% пыль принимает участие во взрыве метана; при этом угольная пыль может усилить взрыв, но самостоятельно она не является причиной распространения пламени взрыва по выработкам. В том случае, когда технический анализ (на содержание в отложившейся угольной пыли летучих веществ по сравнению с исходным состоянием) дает противоречивые данные, но на аварийном участке достоверно обнаружены следы термического воздействия за границей зоны разлета ПВ МВС предполагаемого (или определенного точно) объема, взрывом охвачена аномально большая протяженность горных выработок, достоверно обнаружены отложения сажи в виде волокон во впадинах за границей зоны горения исходной МВС, зарегистрированы аномально высокие концентрации СО в ПВ, то окончательный вывод об участии угольной пыли во взрыве делается на основании исследований изменения ее петрографических характеристик, степени метаморфизма или элементного состава.

Дисперсный состав пыли. Многочисленными исследованиями установлено, что степень дисперсности является существенным фактором, определяющим взрывчатость угольной пыли.

Во взрыве пыли принимают участие частицы размером менее 1000 мкм.

Взрываемость угольной пыли растет с увеличением степени дисперсности до некоторого предела. Поэтому угольная пыль в горных выработках шахты по мере удаления от источника пылеобразования потенциально более взрывоопасна.

Наиболее высокими взрывчатыми свойствами обладает угольная пыль с размерами частиц 75... 100 мкм (пыль, проходящая через сито №80).

По результатам некоторых исследований максимальная взрывчатость пыли наблюдается при размерах частиц 10... 60 мкм. Наиболее высокими взрывчатыми свойствами обладает угольная пыль с размером частиц 45 мкм.

Дальнейшее измельчение угольной пыли сопровождается снижением ее взрывчатости вследствие повышенной склонности частиц малых размеров к образованию агрегатов. Было доказано, что добавка к высокодисперсной угольной пыли небольшого количества крупных частиц из-за их дезагрегирующего действия при распылении существенно увеличивает взрывчатые свойства образующейся взрывчатой смеси.

Степень запыленности атмосферы (концентрация пыли в воздухе). Находясь во взвешенном состоянии в воздухе, пыль образует дисперсную систему. При этом твердые частицы составляют дисперсную фазу, а воздух является дисперсионной средой.

Взвешенная в воздухе пыль называется пылевым аэрозолем.

При очень большой степени запыленности расстояние между отдельными пылинками очень мало, и поэтому такое пылевое облако не взрывоопасно. Увеличивая расстояние между пылинками, мы достигаем такого момента, когда воспламенение и взрыв возможны. Эта концентрация называется верхним пределом взрываемости пылевоздушной смеси.

Дальнейшее увеличение расстояния между частицами до тех пор, пока взрыв становится невозможным, приводит к так называемому нижнему пределу

взрываемости. Значения нижнего и верхнего пределов взрываемости зависят от химических и физических свойств пыли.

Концентрационные пределы взрываемости пыли выражаются в г/м^3 .

Самые высокие НПВ у цинковой (800 г/м^3) и табачной (101 г/м^3) пыли, а самые низкие – у серной пыли ($2,3 \text{ г/м}^3$). Нижний предел взрываемости пылей некоторых ВВ равен для тротила – 42 г/м^3 , для гексогена – $31,5 \text{ г/м}^3$, для аммонита БЖВ – $14,9 \text{ г/м}^3$.

Нижний предел взрываемости отложившейся угольной пыли можно определить по номограмме или принимать согласно результатам испытаний (керновых или пластовых проб) в лаборатории МакНИИ (или ВостНИИ).

Для самой опасной угольной пыли нижний концентрационный предел взрываемости равен 10 г/м^3 , а верхний – 2500 г/м^3 .

Для сухой пыли жирных углей с частицами размером около 60 мкм концентрационные пределы составляют от 37 (нижний) до 1700 г/м^3 (верхний).

Зависимость нижнего предела взрываемости пыли от выхода в ней летучих веществ с достаточной для практики точностью выражается эмпирическим соотношением

$$\delta_{\text{отл}} = 53,3 \cdot \exp(-0,045 V^{\text{daf}}_{\text{сф}}) + 1,4 \cdot \exp(-0,032 V^{\text{daf}}_{\text{сф}}) A^{\text{s}}_{\text{ф}}, \text{ г/м}^3,$$

где $\delta_{\text{отл}}$ – нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли шахтопласта, г/м^3 ;

$V^{\text{daf}}_{\text{сф}}$ – выход летучих веществ, %;

$A^{\text{s}}_{\text{ф}}$ – содержание негорючих веществ в пластовой пробе угля (зольность угля), %.

Зависимость давления взрыва угольной пыли P от выхода летучих V^{f} приведена на рис. 6.2.

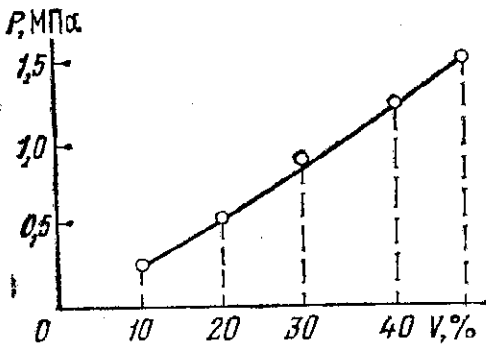


Рис. 6.2 – График зависимости давления взрыва угольной пыли P от выхода летучих V^{f} .

Для пластов угля с выходом летучих веществ 15% и более нижний концентрационный предел взрываемости пыли можно определить по номограмме, приведенной в «Инструкции по предупреждению и локализации взрывов угольной пыли».

Наиболее разрушительным действием обладает взрыв пылевоздушной смеси, содержащей 300 г пыли в 1 м^3 воздуха.

Замеры показывают (данные ВостНИИ), что концентрация пыли в призабойном пространстве при работе проходческого комбайна достигает $20 \dots 25 \text{ г/м}^3$, очистного – $50 \dots 70 \text{ г/м}^3$.

Зависимость давления взрыва угольной пыли P от удельной поверхности частиц приведена на рис. 6.3.

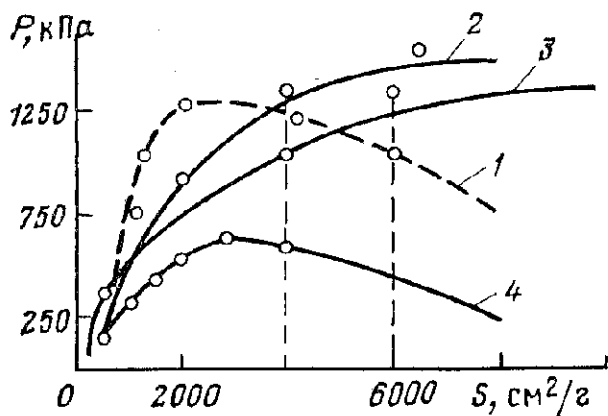


Рис. 6.3 – График зависимости давления взрыва угольной пыли P от удельной поверхности частиц S : 1 – бурый уголь, 2 – газовый, 3 – длинно-пламенный, 4 – коксовый.

6.2.2. Взрывчатость газопылевоздушных (тройных) смесей

При добавлении метана к пылевоздушной смеси с концентрацией пыли ниже наиболее взрывчатой или пыли к МВС с концентрацией метана ниже стехиометрической воспламеняемость тройной смеси растет, достигает максимума и затем падает.

При наличии в выработке метана нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли снижается и определяется по следующей эмпирической формуле

$$\delta_{МПВ} = \delta_{ОП} \exp(-0,69 C_{CH_4}), \text{ г/м}^3,$$

где $\delta_{ОП}$ – нижний предел взрывчатости пылевоздушной смеси, г/м^3 ;

C_{CH_4} – концентрация метана в смеси, причем $C_{CH_4} \leq 2\%$.

Если, например, концентрация метана в выработке равна 1%, то этот предел снижается в два раза, при 2% – в четыре раза. Следовательно, при наличии в выработке метана угольная пыль может взорваться при концентрации 4...5 г/м^3 , т.е. такой концентрации, которая может быть на рабочем месте в процессе выполнения проходческого цикла.

Поэтому, согласно Правилам безопасности, концентрация метана на рабочем месте не должна превышать 2%, а взрывные работы запрещается выполнять, согласно ЕПБ, при концентрации метана 1% и более.

Таким образом, при фиксированном содержании в тройной смеси метана последняя будет обладать наибольшей воспламеняемостью при определенном содержании в ней пыли. Называют эту тройную смесь квазистехиометрической – наиболее взрывчатая тройная смесь.

Очевидно, каждому фиксированному содержанию метана или угольной пыли будет соответствовать своя квазистехиометрическая тройная смесь.

Сравнивая воспламеняемость квазистехиометрических смесей приходим к выводу, что чем меньше содержание пыли в тройной квазистехиометрической смеси, тем ее воспламеняемость выше. Таким образом, самой взрывчатой оказа-

лась стехиометрическая метановоздушная смесь.

Контрольные вопросы

1. Что такое взрыв?
2. Что такое вспышка?
3. Сможет ли вспышка перейти во взрыв? Если “да”, то при каких условиях?
4. Перечислите основные источники воспламенения метана и угольной пыли в шахтах.
5. Перечислите прочие источники воспламенения.
6. Когда и где произошел первый взрыв в Донбассе? Каковы его последствия?
7. Каковы обстоятельства самых крупных в мировой истории горного дела ка-тастроф?
8. Каковы обстоятельства крупнейших катастроф Донбасса?
9. Перечислите крупнейшие взрывы современности.
10. Перечислите вредные последствия газопылевого взрыва.
11. Дайте общую характеристику опасности динамического воздействия.
12. Дайте общую характеристику термического воздействия взрыва.
13. Дайте общую характеристику токсического взрыва.
14. Как распределяются вспышки и взрывы по виду, времени образования взрывоопасной среды?
15. Как распределяются вспышки и взрывы по причинам загазирования?
16. Что такое «взрывозащита»?
17. Что такое концентрационные пределы воспламенения (взрываемости)?
18. Назовите концентрационные пределы воспламенения МВС.
19. Перечислите факторы, влияющие на КПВ МВС.
20. Назовите концентрационные пределы взрывчатости пылевоздушной смеси.
21. Как ведет себя МВС при концентрации метана в ней меньше 5%?
22. Как ведет себя МВС при концентрации метана в ней больше 15%?
23. Какая угольная пыль считается невзрывчатой?
24. Перечислите факторы, определяющие взрывчатость угольной пыли.
25. Охарактеризуйте взрывчатость тройных смесей.

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Лекция 7

Экологические проблемы

План лекции.

1. Токсическое воздействие загрязняющих веществ.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) примесей.
3. Кислотные дожди.
4. Канцерогенные вещества.

5. Образование оксидов азота при сжигании топлива.

Из более чем 200 загрязнителей воздуха, на которые установлены нормы предельно допустимых концентраций (ПДК), следует выделить пять основных, связанных с горением топлива:

- твердые частицы;
- оксиды серы SO_2 ;
- оксиды азота NO , NO_2 ;
- оксид углерода CO ;
- оксид углерода CO_2 ;
- углеводороды.

Эти вещества определяют до 90...98% валовых выбросов вредных веществ в крупных городах и промышленных регионах. Для большинства регионов характерно следующее весовое соотношение этих веществ в атмосфере: оксид углерода около 50%, оксиды серы около 20%, твердые частицы 16...20%, оксиды азота 6...8% и углеводороды 2...5%.

К очень опасным веществам следует отнести также и бенз(а)пирен, который в выбрасывается в очень незначительном количестве по сравнению с перечисленными веществами, но является крайне токсичным веществом.

7.1. Токсическое воздействие загрязняющих веществ

Оксид углерода. Он воздействует на нервную и сердечно-сосудистую системы, вызывает удушье (соединяется с гемоглобином крови, который становится неспособным переносить кислород к тканям). Оксид углерода не имеет запаха, и это делает его особенно опасным. Первичные симптомы (боли в голове) возникают при концентрациях 200...220 мг/м³ при воздействии в течение несколько часов. При больших концентрациях CO появляется ощущение пульса в висках, головокружение.

Недавнее открытие ученых Великобритании подтвердило известное высказывания Парацельса, смысл которого – "лекарство от яда отличается только дозировкой" (имеется в виду одно и то же вещество). Установлено, что присутствие небольших количеств оксида углерода в растворенном состоянии поддерживает жизнь органов и снижает риск их отторжения. Разработана методика лечения сердечных приступов и уменьшения риска отторжения органов после операций по трансплантации с помощью оксида углерода. В присутствии этого вещества быстрее восстанавливаются органы, пострадавшие от длительного отсутствия кислорода, например после сердечных приступов.

Оксиды азота NO и NO_2 . Не имеют цвета и запаха. Очень ядовиты, действуют раздражающе на органы дыхания. При высоких концентрациях вызывают кашель, рвоту, головную боль. Обостряют астму, легочные и сердечные заболевания. Усиливают действие CO . Ослабляют иммунитет организма ко многим заболеваниям.

В крупных городах выбросы оксидов азота от автомобильного транспорта совместно с углеводородами образуют смог – фотохимический туман.

Снижают урожайность в сельском хозяйстве, уничтожают леса. Разрушают ряд материалов самостоятельно, а также в виде кислот дождей.

Оксиды серы. Прежде всего, выбрасывается диоксид серы SO₂ (сернистый ангидрид). Это бесцветный газ с резким запахом; уже в малых концентрациях (20... 30 мг/м³) создает неприятные ощущения во рту и раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательные пути. Порог запаха составляет 3... 6 мг/м³. Вызывает заболевания дыхательных путей, легочные и сердечные заболевания, обострение астмы.

В растительном мире к SO₂ наиболее чувствительны хвойные и лиственные леса, так как этот оксид накапливается в хвое и листе. При содержании в воздухе от 0,23 до 0,32 мг/м³ SO₂ происходит усыхание сосны за 2... 3 года в результате нарушения фотосинтеза и дыхания. Аналогичные изменения лиственных деревьев происходят при концентрации SO₂ около 0,5... 1,0 мг/м³.

Сернистый ангидрид вызывает разрушение металлов и некоторых материалов, выпадая на землю в виде кислотных дождей.

Углеводороды. Представляют собой несгоревшие компоненты топлива. Особенно большие выбросы наблюдаются на автомобильном транспорте при неправильной регулировке двигателей. Вызывают тошноту, сонливость, головные боли, некоторые из них - ароматические - канцерогенны.

Бенз(а)пирен. Очень сильный канцероген – вещество, вызывающее раковые заболевания. Является мутагеном, вызывающим генетические мутации организмов при развитии плода. Оказывает также тератогенное воздействие (рождение уродов). Обладает способностью накапливаться (аккумулироваться) в организме.

Твердые частицы. Представляют собой высокодисперсные частички пыли, золы и сажи, выделяющиеся в аэрозольном состоянии в атмосферу. Вызывают раздражение верхних дыхательных путей, обострение астматических, легочных и сердечно-сосудистых заболеваний.

Снижают солнечное освещение, стимулируют образование смога в крупных городах. Особенно опасна сажа, так как она сорбирует бенз(а)пирен и становится канцерогенной.

7.2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) примесей

В табл. 7 приведены значения ПДК для наиболее вредных примесей в атмосфере. Кроме величин ПДК, для них используется т.н. класс опасности вещества. Чем меньше значение класса опасности, тем более вредным для организма является данное вещество.

Таблица 7.1 – ПДК некоторых вредных примесей в атмосфере на территории России

Вещество	Класс опасности	ПДК, мг/м ³	
		Максимальная разовая	Среднесуточная
СО	4	3,0	1,0
SO ₂	3	0.5	0.05
Сажа	3	0,15	0,05
NO и NO ₂	2	0.085	0.085

Бенз(а)пирен	1	0,1мкг/100м ³
--------------	---	--------------------------

Следует отметить, что топливо представляет собой опасность для окружающей среды и человека не только вследствие сжигания и образования вредных веществ. Вредное воздействие начинается уже на стадии его добычи и транспортировки.

Твердые частицы

Твердые частицы делятся на пыль, дым (золу) и сажу.

Пыль представляет собой само горючее вещество или другое, не являющееся топливом (например, цемент).

Дым образуется при сжигании топлива и представляет собой золу. Зола – это несгоревшие минеральные (неорганические) примеси топлива. Зола образуется только от сжигания твердого топлива, и ее выбросы зависят от содержания балласта в топливе. Размеры частиц в дыме значительно меньше, чем в пыли и могут достигать величин от 5 мкм до менее чем 0,1 мкм. Частицы таких размеров образуют довольно устойчивые к оседанию аэрозоли, распространяющиеся на очень большие расстояния.

Сажа является продуктом неполного сгорания углеводородного топлива и представляет собой углерод в высокодисперсном состоянии.

Основными источниками выбросов твердых частиц являются электростанции, промышленные и отопительные котельные, металлургические и цементные заводы, рудообогатительные и углеобогатительные предприятия.

Природными источниками выбросов твердых частиц являются вулканические извержения, пылевые бури, лесные пожары, испарения морской соли.

Около 60% всех аэрозолей при сжигания угля составляют твердые частицы, в основном зола и пыль. В меньших количествах образуется сажа и канцерогенные вещества. Выброс золы зависит от содержания минеральной части в топливе, конструкции топочного устройства и эффективности системы улавливания твердых частиц.

Основным видом твердых частиц при сжигании жидкого топлива является сажа. Ее содержание в выбросах зависит от конструкции и регулировки топочного устройства или двигателя, а также от коэффициента избытка воздуха. Последний представляет собой отношение количества воздуха, подаваемого на сгорание топлива, к его стехиометрическому количеству. Автомобильный транспорт – основной источник загрязнения твердыми частицами в крупных городах. Крупные предприятия, перечисленные выше как основные загрязнители, обычно выведены за пределы жилых зон. В городской зоне часто расположены крупные котельные и ТЭЦ, которые также являются основными источниками загрязнения городов.

Выбросы сажи при сжигании газового топлива на несколько порядков ниже, чем при сжигании жидкого топлива.

7.3. Кислотные дожди

Как уже отмечалось выше в характеристике вредного воздействия оксидов серы, они вызывают легочные и сердечные заболевания, а также оказывают уг-

нетающее влияние на растительность. Но не менее вредное влияние оказывают т.н. кислые дожди. К ним относятся атмосферные осадки (дождь, снег), которые имеют повышенную кислотность из-за растворенных в них кислот. Прежде всего, это H_2SO_4 , HNO_2 , HNO_3 и в меньшей степени H_2SO_3 и HCl . В северной Америке на долю серной кислоты приходится примерно 65%, на долю соляной кислоты 5% и на долю азотной и азотистой кислот приходится примерно поровну остальная часть кислых дождей.

Кислоты образуются при взаимодействии оксидов серы и азота с атмосферной влагой. Обычно атмосферные незагрязненные осадки имеют $\text{pH}=5,65$ (слабокислая среда из-за растворенного диоксида углерода). На значительных территориях США, Канады и Западе Европы среднегодовые значения pH колеблются в районе 4,0... 4,5.

От выпадения кислотных дождей страдает растительность, особенно хвойные. Происходит дефолиация (сброс) хвои и листвы. Попадая в водоемы, кислые дожди вызывают гибель рыбы, моллюсков, бактерий, водорослей.

Кислотные выпадения негативно воздействуют на все континентальные экосистемы. Особенно сильные изменения произошли в пресноводных водоемах некоторых регионов Европы и Америки. В некоторых регионах США есть сотни озер, в которых из-за кислых дождей погибла вся рыба. Есть такие районы в Норвегии и в Швеции. Например, в Норвегии до конца 1940-х гг. практически не было озер с pH воды менее 5, но к 1972 г. такие значения pH имели уже более чем 25% озер, а еще через 8 лет их доля превысила 30%. В Швеции в начале 1980 годов величина pH менее 5,0 регистрировалась в 5000 крупных озер.

В Северной Европе область выпадения сильнокислых дождей охватывает практически все прибрежные районы Северного и Балтийского морей – территорию Нидерландов и Дании, север Германии и Польши, южные районы Норвегии и Швеции.

Кислотные дожди – проблема интернациональная, так как в отличие от свободного SO_2 они могут перемещаться на большие расстояния от места образования SO_2 . Из-за трансграничного переноса из Западной и Центральной Европы кислые дожди попадали на западные границы стран бывшего СССР.

Кислотные дожди оказывают неблагоприятное воздействие на почву. Происходит нарушение естественного для природы соотношения содержания элементов в обменной и водорастворимой форме. Некоторые элементы, такие как алюминий, марганец, железо и цинк в кислой среде больше переходят в водорастворимое состояние, а некоторые из-за связывания серной кислотой, наоборот, переходят в малорастворимую форму, и оказываются менее доступными, как, например, кальций, который связывается в CaSO_4 . В Скандинавии из-за очень тонкого почвенного слоя почва не способна обеспечить высокую сопротивляемость закислению от кислых дождей.

Увеличение кислотности почвы снижает количество бактериальных клеток и нарушает отлаженный природой конвейер разложения мертвого органического материала и восстановление естественного плодородия почв.

По расчетам, общие потери продукции растениеводства в Западной и Центральной Европе в годовом исчислении составляют около 1,1 млн. т., а потери древесины – около 600 тыс. м³. Причем около половины этих потерь приходится

на области с умеренным загрязнением SO_2 – не выше 10 мкг/м^3 .

Кроме того, кислые дожди разрушают сооружения из мрамора и бетона, памятники, скульптуры и металлоконструкции. Например, в промышленных районах сталь корродирует в 10 раз, а алюминий в 100 раз быстрее, чем в сельской местности.

7.4. Канцерогенные вещества

Из органических веществ канцерогенной активностью обладают некоторые ароматические и, особенно, полициклические углеводороды, т.е. состоящие из нескольких бензольных колец. Из них наиболее опасным является бенз(а)пирен (синонимы – бензпирен, 3,4-бензпирен). Он может образовываться при пиролизе угля и углеводородного топлива при температурах свыше 600°C . Бенз(а)пирен присутствует в саже, в дымовых газах, выхлопах автомобилей, является продуктом крекинга нефтяных фракций и получения кокса. Он активнее всего образуется при сгорании топлива при недостатке воздуха. Большая концентрация бензпирена может образовываться в установках по сжиганию органических бытовых и производственных отходов, особенно при их неполном сжигании. Бензпирен содержится также в табачном дыме.

Бензпирен в настоящее время является одним из наиболее распространенных и опасных в канцерогенном отношении соединений. Только в США ежегодно в атмосферу выпускается до 1300 т. бензпирена. Между тем, достаточно лишь 3...5 мг этого вещества, чтобы вызвать рак легкого или кожи человека. Особенностью воздействия бензпирена на организм является длительный период (до 10 лет) между воздействием его на организм и выявлением опухолевого процесса.

Попадая в атмосферу, бенз(а)пирен сорбируется на поверхности твердых частиц продуктов сгорания топлива, прежде всего на частичках сажи размером менее 200 мкм, которая также является продуктом неполного сгорания. Поэтому признаком повышенной концентрации бенз(а)пирена в выхлопах автомобилей или дымовых газах котлов является образование сажи. Частички такого размера способны легко проникать в дыхательные пути человека.

Формула бенз(а)пирена $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$. Его структурная формула:

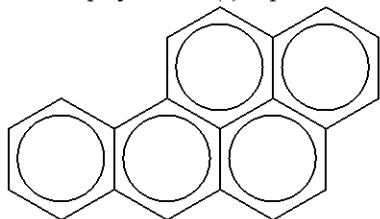
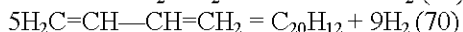
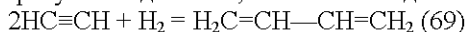
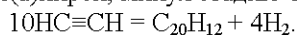


Рисунок 7.1. Структурная формула бен(а)пирена

По некоторым данным, его образование протекает с участием ацетилен, который образуется при крекинге или пиролизе углеводородов. Сначала ацетилен димеризуется в дивинил, а затем последний полимеризуется до бенз(а)пирена:



Возможен вариант непосредственной полимеризации ацетилен в бенз(а)пирен, минуя стадию образования дивинила:



Как сообщалось выше, ПДК бенз(а)пирена очень низкая. Факторы, влияющие на его образование в топках котлов при сжигании газа или жидкого топлива, вытекают как из их конструктивных особенностей, так и из режимных параметров:

- содержание кислорода в топочной камере;
 - нагрузка котла;
 - доля рециркуляции дымовых газов в топку;
 - организация ступенчатого сжигания топлива;
- Впрыск пара или воды в топочный объем.

Снижение содержания кислорода в топочной камере приводит к увеличению концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах. Поэтому важным способом снижения выбросов бенз(а)пирена является поддержание правильного значения коэффициента избытка воздуха, соответствующего конструкции данной установки.

Нагрузка котла имеет существенное влияние на содержание бенз(а)пирена. С ее уменьшением концентрация бенз(а)пирена возрастает. Это объясняется главным образом снижением температуры в топочной камере – увеличением протяженности доли пиролиза и выгорания топлива. Например, при 50%-й нагрузке котла выбросы бенз(а)пирена оказываются в 1,2 раза больше, чем при полной нагрузке.

Ввод влаги в топку уменьшает концентрацию бенз(а)пирена во всех случаях в зависимости от способа ввода в топку пара или воды. Наиболее эффективным является вод влаги в факел.

Существенного снижения выброса бенз(а)пирена можно путем совершенствования горелочных устройств и установки более современных форсунок.

Особенного внимания заслуживают методы отряхивания поверхности нагрева мазутных котлов от отложений сажи и золы, в момент которого в атмосферу поступают залповые выбросы бенз(а)пирена. Для предотвращения этих выбросов должны использоваться специальные системы очистки поверхностей нагрева.

Содержание бенз(а)пирена в дымовых газах котлов в значительной степени зависит от вида сжигаемого топлива. Наименьшее количество образуется при сжигании газа. Например, при сжигании природного газа содержание бенз(а)пирена в дымовых газах котлов достигает 1,2... 5 мкг/100 м³. Паровой котел электростанции производительностью 1000 т. пара в час выбрасывает около 0,05 г/час бенз(а)пирена.

При сжигании мазута эта величина в 5... 10 раз выше, а угольной пыли – в 20... 50 раз выше.

Особенно высокие концентрации бенз(а)пирена наблюдаются в районе размещения металлургических, коксохимических и нефтеперерабатывающих предприятий. При очень плохой организации горения концентрация бенз(а)пирена может достигать колоссальных величин. Например, при отоплении прокатных печей коксовым газом были отмечены концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах до 880 мкг/м³!!! Обычная концентрация бенз(а)пирена в коксохимических и агломерационных производствах составляет 80... 220 мкг/100 м³.

Даже на расстоянии около 1000 м концентрация бенз(а)пирена может дохо-

доть до очень высоких величин: до 2 мкг/100 м³ для коксохимических предприятий, до 0,2 мкг/100 м³ для нефтеперерабатывающих заводов и до 5 мкг/100 м³ для металлургических предприятий. Это объясняет, почему в районах сосредоточения таких производств очень высока заболеваемость раком легкого, а также другими легочными болезнями.

Очень высокими могут быть концентрации бенз(а)пирена при слоевом сжигании угля в мелких котельных с неподвижной колосниковой решеткой. Из-за низкого качества горения эти концентрации могут в тысячи раз превышать концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах современных крупных котельных и ТЭЦ, сжигающих уголь в пылевидном состоянии. Например, в США, где очень распространены индивидуальные котельные в частных домах, более 80% загрязнения атмосферы бенз(а)пиреном приходится на них, более 4% – на автотранспорт, около 4% – на нефтехимию, и около 0,1% – на ТЭЦ.

В автомобильных двигателях увеличение концентрации бенз(а)пирена в выхлопах связано с ухудшением качества горения и обычно сопровождается увеличением концентрации сажи и СО. Выход этих веществ одновременно можно снизить путем регулировки карбюраторов и других топливных систем, а также применением нейтрализаторов.

7.5. Образование оксидов азота при сжигании топлива

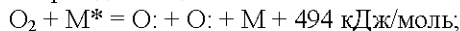
В ряду основных загрязнителей атмосферы оксиды азота занимают особое место из-за высокой токсичности. В валовом выбросе всех токсичных веществ на них приходится 6...8%, но по токсичности их доля оценивается в ~35%. Даже концентрация 150...200 мг/м³ при кратковременном вдыхании способна вызвать отек легких. Оксиды азота, как и СО, способны соединяться с гемоглобином крови. Они могут вызывать изменение состава крови. В сочетании с оксидами серы их действие усиливается.

Важнейшими оксидами азота являются монооксид NO и диоксид NO₂, которые объединяются общей формулой NO_x. Остальные известные оксиды азота не являются биологически значимыми.

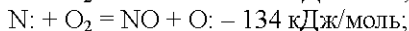
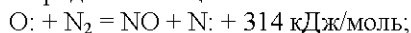
Причиной образования оксидов азота является окисление азота воздуха в факеле. Образование NO происходит непосредственно в зоне горения, и наиболее интенсивно идет в зоне самых высоких температур факела.

Реакция образования NO является цепной радикальной реакцией. Механизм включает в себя реакции атомарного кислорода и азота:

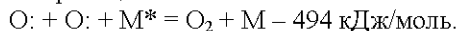
– зарождение цепи:



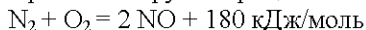
– продолжение цепи:



– обрыв цепи:



Уравнение брутто-процесса выглядит так:



Эндотермическая реакция зарождения цепи является лимитирующей.

Оксиды азота, образующиеся в результате окисления азота воздуха, называ-

ются термическими оксидами.

У реакции окисления азота очень высокая энергия активации, поэтому, в соответствии с законами термодинамики, равновесная концентрация монооксида азота сильно зависит от температуры. В табл. 7.2 приведена температурная зависимость равновесной концентрации NO:

Таблица 7.2 – Равновесная концентрация NO в воздухе в зависимости от температуры

Температура, К	300	700	800	1800	2500
Равновесная концентрация NO, мг/м ³	0,00127	0,38	2,54	4700	31700

Существует расчетное уравнение для определения равновесной концентрации NO в воздухе:

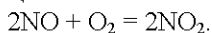
$$C_{NO} = 4,6 \sqrt{C_{O_2} C_{N_2}} \exp(-21500 / RT).$$

Обычно в топочных камерах температура достигает 2100...2200 °К. Поэтому синтез монооксида азота идет весьма активно и равновесная концентрация NO может достигать больших величин от 0,2 до 1,5 г/м³ (т.е. в тысячи и десятки тысяч больше, чем ПДК).

Однако на достижимость равновесной концентрации влияет скорость и время реакции. Чем больше время нахождения смеси в зоне высоких температур, тем более достижима равновесная концентрация NO. Для топок применяется понятие «темп охлаждения», которое характеризует скорость охлаждения топочных газов. Для больших топок характерен более медленный темп охлаждения, чем для малых, поэтому в них может быть более высокие концентрации NO. Концентрация NO в больших топках может достигать величин 0,8...1,8 г/м³, а в малых 0,1...0,2 г/м³.

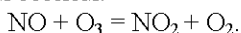
В автомобильных двигателях время нахождения смеси в горячей зоне невелико, поэтому концентрация монооксида азота в выхлопе далека от равновесной.

Диоксид азота может образовываться непосредственно в дымовых газах по реакции:



Однако при высоких температурах, которые наблюдаются в факеле, он неустойчив и разлагается на атомарный кислород и монооксид азота.

Основным процессом образования NO₂ считается его окисление атмосферным озоном:



Озон всегда присутствует в атмосфере в виде т.н. фоновых концентраций.

Эта реакция имеет очень высокую константу скорости. Она приводит к быстрому превращению монооксида в диоксид азота и расходованию атмосферного озона, играющего важную роль в поглощении солнечного ультрафиолетового излучения (УФ излучения).

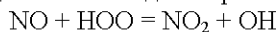
Под действием УФ излучения молекула диоксида азота разлагается на монооксид и атомарный кислород, и снова реагирует с озоном. Одна молекула NO путем такой цепочки превращений NO-NO₂-NO-NO₂ и т.д. способна уничтожить

большое количество молекул озона. По некоторым расчетам, при выбросе около 50 млн. т/год оксида азота потеря озона в приземном слое атмосферы составляет 60... 70 млн. т/год.

Благодаря тому, что молекулы диоксида азота и образуются и распадаются, в дневное время устанавливается равновесие между этими двумя реакциями.

В ночное же время, когда нет УФ излучения, происходит накопление диоксида азота.

Другой реакцией, приводящей к образованию диоксида азота, является реакция монооксида с пероксидным радикалом:



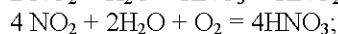
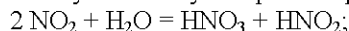
Эта реакция имеет высокую константу скорости. Пероксидные радикалы являются промежуточными активными частицами при горении топлива.

Эта реакция наиболее эффективно протекает в зоне факела, в которой продукты сгорания достаточно охлаждены (менее 980 К). При более высоких температурах диоксид успевает разложиться. Поэтому особенно высокая концентрация диоксида азота в дымовых газах образуется тогда, когда дымовые газы резко охлаждаются (например, в малых отопительных котлах). В остальных случаях концентрация диоксида азота мала и в основном он образуется позднее взаимодействием с атмосферным озоном.

Монооксид азота способен окисляться и в атмосфере. Под действием УФ излучения Солнца молекулы воды распадаются на радикалы Н и НО.

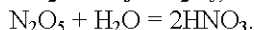
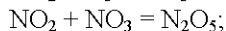
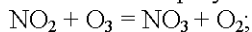
Гидроксил-радикалы взаимодействуют с углеводородами, которые всегда есть в атмосфере, и в результате цепочки превращений образуют пероксид-радикалы. Кроме них, происходит образование органических пероксид-радикалов ROO. Они также вызывают окисление монооксида азота до диоксида, отдавая свой атом кислорода.

Образующийся NO_2 на поверхности твердых частиц атмосферы превращается в азотную кислоту по трем направлениям:



Эти реакции являются окислительно-восстановительными. Образующиеся азотная и азотистая кислоты выпадают на землю в виде кислотных дождей.

В ночное время с прекращением фотохимического генерирования радикалов азотная кислота образуется в результате следующей цепочки превращений:



Контрольные вопросы

1. В чём заключается токсическое воздействие загрязняющих веществ?
2. Что такое нормы предельно допустимых концентраций (ПДК)?
3. Назовите пять основных загрязнителей, связанных с горением топлива.
4. Что такое кислотные дожди и с чем связано их появление.
5. Что такое канцерогенные вещества и в чём проявляется их опасность.
6. Образование оксидов азота при сжигании топлива.

Список литературы

1. Эквист Б.В., Теория горения и взрыва : учебник / Эквист Б.В. - М. : МИ-СиС, 2018. - 180 с. - ISBN 978-5-906953-90-2 -Текст: электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785906953902.html>
2. Муравьева С.Б., Сухов С.С. Теория горения и взрыва. Брянск: РИО БГУ, 2016. — 174 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/2062031/>
3. Евдокимов А.А., Кисс В.В. Процессы горения и взрыва, Учебно-методическое пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 40 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/2174491/>
4. Катин В.Д., Нестеров В.И., Шевцов М.Н. Основы теории горения газов, Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), 2017. — 130 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/2436280/>
5. Липкович И.Э., Петренко Н.В., Орищенко И.В. Теория горения и взрыва, Учебное пособие для практических занятий. – зерноград: ФГБОУ ВПО АЧГАА, 2014. – 120 с. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/1600989/>
6. Ивахнюк Г.К., Малинин В.Р., Хмелева В.А., Поляков А.И. Теория горения и взрыва, Учебное пособие, Санкт-Петербургский государственный Технологический институт, Санкт – Петербург, 2013 г., 178 стр. Режим доступа: <https://www.twirpx.com/file/1827254/>
7. Бабокин И.А. Управление безопасностью труда на горном предприятии. - М.: Недра, 1989. -251 с.
8. Соболев Г.Г. Горноспасательное дело. - М.: Недра, 1979. -419 с.
9. Инструкция по применению дегазации при пожарах. М.: Недра, 1982. -36 с.

Учебное издание

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине

«ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА»

для студентов направления подготовки

44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям)

Составитель:

Валентин Иванович Сафонов

Печатается в авторской редакции.

Компьютерная верстка и оригинал-макет автора.

Подписано в печать _____

Формат 60x84¹/₁₆. Бумага типограф. Гарнитура Times

Печать офсетная. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____

Тираж 100 экз. Изд. № _____. Заказ № _____. Цена договорная.

Издательство Луганского государственного
университета имени Владимира Даля

*Свидетельство о государственной регистрации издательства
МИ-СРГ ИД 000003 от 20 ноября 2015г.*

Адрес издательства: 91034, г. Луганск, кв. Молодежный, 20а

Телефон: 8 (0642) 41-34-12, **факс:** 8 (0642) 41-31-60

E-mail: uni@snu.edu.ua **http:** www.snu.edu.ua