

П. 2
К 18

Х И М И Я

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПОЖАРОТУШЕНИЕ

А. М. КАМЕРОН



ГОСТРАНСИЗДАТ • 1936

Универсальная библиотека

Х И М И Я —

П.2
К18

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ — ПОЖАРОТУШЕНИЕ

А. М. КАМЕРОН

Перевод с английского



2293



19  36

ЧИТАЛЬНЫЙ ЗАЛ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТРАНСПОРТНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

54 Доб. 628
Н18 „ 662

Настоящее издание содержит в себе основные данные о химии горения, о пожарной опасности различных веществ (взрывы, самовозгорание и т. д.) в условиях производственных процессов, хранения и транспорта. Книга может служить пособием для студентов пожарных вузов и техникумов при прохождении ими дисциплин, сопрягающихся с вопросами химии горения.

Редакторы С. С. Войт и Е. А. Чернов. Техн. редакторы Г. Лабус и Е. Петровская

Уполн. Главл. № В-50445, Огиз № 3566, Т-24, Зак. тип. 2433, Тир. 15 000, Бум. 62×94/16.

Печ. л. 14²/₁₆. Печ. зн. в 1 п. л. 50 000. Цена 2 р. 55 к. Пэреллет 1 р. 25 к. У. а. л. 17

Сдано в набор 1/VI 1936 г. Подписано к печати 14/IX 1936 г.

1-я Образцовая тип. Огиза РСФСР треста «Полиграфкнига». Москва, Валовая, 28.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга Камерона «Химия, пожарная опасность, пожаротушение» является одной из лучших монографий в области современной пожарно-технической литературы Запада. Автору удалось в сравнительно элементарной и сжатой форме ввести читателя в круг основных сведений и фактов пожарной химии, дав достаточно подробный анализ явлений самовозгорания и взрывов в различных отраслях промышленности. Значительное внимание автором уделено весьма важным в химической промышленности процессам — нитрации, перегонке и сушке. Особо рассмотрена проблема огне- и взрывоопасных веществ. В последних главах автор останавливается на методике пожаротушения.

Книга Камерона, конечно, не может собой заменить специального руководства по химии: основные сведения и факты по химии предполагаются уже известными, но огне- и взрывоопасность встречающихся в промышленной химии веществ рассмотрена достаточно обстоятельно. Интересно самое расположение материала в книге — автор группирует вещества с точки зрения их пожарной опасности по их физическому состоянию (газы, жидкие и твердые тела).

Короткая вступительная глава, в которой дан исторический обзор теории горения, также представляет интерес. Некоторым недостатком книги можно было бы считать то, что автор коснулся лишь некоторых отраслей промышленности; но едва ли при настоящем объеме книги это возможно сделать полнее.

Задуманная в качестве руководства для студентов Института пожарных инженеров (Institution of Fire Engineering) книга Камерона может и у нас с успехом быть использована как пособие для студентов пожарных техникумов и работников пожарной охраны.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I.	
ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ.	7
Первоначальные понятия об огне и горении. Теория Аристотеля. Теория флогистона. Пристлей и Лавуазье. Открытие кислорода.	
Глава II.	
ГОРЕНИЕ	12
Экзотермические и эндотермические реакции. Энергия. Перенос тепла. Измерение тепла. Калорийность. Калориметр.	
Глава III.	
ПЛАМЯ	18
Светящееся и несветящееся пламя. Угледородное пламя. Пламя свечи. Причины горения. Горелка Бунзена. Температура пламени. Лучистая энергия (излучение).	
Глава IV.	
ГАЗЫ	24
Общее понятие о газах. Кинетическая теория. Закон Бойля. Закон Шарля. Гипотеза Авогадро. Критическая температура. Классификация газов. Горение газовых смесей. Границы взрыва. Температура (точка) воспламенения.	
Глава V.	
ГАЗЫ (продолжение)	30
Водород. Кислород.	
Глава VI.	
ГАЗЫ (продолжение).	38
Оксись углерода. Водяной газ. Двуокись углерода. Углекислота.	
Глава VII.	
ГАЗЫ (продолжение).	48
Азот. Благородные газы. Закись азота. Окись азота. Перекись азота. Аммиак.	
Глава VIII.	
ГАЗЫ (продолжение).	59
Хлор. Двуокись хлора. Сероводород. Двуокись серы (сернистый газ, сернистый ангидрид).	
Глава IX.	
ГАЗЫ (продолжение).	69
Метан. Этилен. Ацетилен.	
Глава X.	
ЖИДКОСТИ	75
Воспламеняющиеся жидкости. Температура (точка) вспышки. Воспламеняющиеся жидкости и взрывчатые смеси. Расчет веса жидкости для получения взрывчатой смеси. Давление паров. Температура (точка) воспламенения. Факторы, влияющие на изменение температуры воспламенения. Горение воспламеняющихся паров и смесей с воздухом. Причины воспламенения.	
Глава XI.	
ЖИДКОСТИ (продолжение)	91
Классификация воспламеняющихся жидкостей. Парафины, олефины. Бензол. Тoluол. Этиловый спирт. Метиловый спирт. Этиловый эфир. Ацетон. Сероуглерод. Синильная кислота.	
Глава XII.	
МИНЕРАЛЬНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА.	105
Сырая неочищенная нефть. Бензин. Керосин. Тяжелые масла. Связанные масла.	

Глава XIII.
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА 111

Классификация. Окисляющиеся вещества. Материалы, имеющие органическое происхождение. Хлопок. Бумага. Шерсть. Дерево. Азотсодержащие материалы животного и растительного происхождения. Углерод. Твердые углеводороды. Нафталин. Органические нитросоединения. Целлулоид.

Глава XIV.
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА (продолжение). 123

Неметаллические элементы. Металлы. Щелочные металлы. Щелочноземельные металлы. Металлы группы железа. Металлические порошки. Тяжелые металлы. Соединения металлов.

Глава XV.
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА (продолжение). 135

Окисляющие вещества (окислители). Соли азотной кислоты (нитраты). Соли хлорноватой кислоты (хлораты). Соли хлорной кислоты (перхлораты). Соли бромноватой кислоты (броматы). Соли иодноватой кислоты (иодаты). Соли хромовой кислоты (хроматы). Двуххромокислые соли (бихроматы). Перекиси.

Глава XVI.
САМОВОЗГОРАНИЕ. 143

Причины самовозгорания. Текстиль. Целлюлоза. Высыхающие масла. Аппарат Мак-Кея. Иодное число. Варенные масла. Сушители. Пирофорный углерод. Джут. Конопля. Лен. Сульфиды. Гидриды. Кислородные кислоты. Галоиды. Минеральные кислоты. Азотная кислота. Действие воды на некоторые вещества.

Глава XVII.
САМОВОЗГОРАНИЕ (продолжение). 163

Вещества растительного происхождения. Стога сена. Теории самовозгорания сена. Меласса. Жмыхи. Самовозгорание каменного угля; причины.

Глава XVIII.
ВЗРЫВЫ 173

Действие взрыва. Взрывчатые смеси и соединения. Высоковзрывчатые вещества. Взрывчатые вещества малой силы. Детонаторы. Детонация. Скорость взрывной волны. Давление, развиваемое при взрыве газа. Взрывчатые вещества на пожаре.

Глава XIX.
ПЫЛЬ 181

Величина частиц пыли. Поглощение воздуха пылью. Взрывы пыли. Пределы взрывчатости. Образование пыли в каменноугольной промышленности. Классификация пыли. Горение воздушно-пыльных смесей. Причины, вызывающие возгорание. Меры предупреждения самовозгорания. Каменноугольная пыль (распыленный каменный уголь). Опасность установок, работающих с распыленным каменным углем. Хранение распыленного каменного угля.

Глава XX.
ОПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ 193

Нитрация. Перегонка. Перегонные кубы. Сухая перегонка (газовое производство). Сушка. Сушилки.

Глава XXI.
ХРАНЕНИЕ 210

Хранение (складское дело) и опасность пожара. Хранение и пожаротушение. Хранение и убытки при пожаре. Предосторожности, необходимые при хранении (в складском хозяйстве).

Глава XXII.
ПОЖАРОТУШЕНИЕ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ 218

Пожаротушение. Вода. Пар. Химические огнетушители. Огнестойкость: Действие огнестойких веществ. Классификация огнестойких веществ. Огнестойкость дерева.

Глава I

ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Первоначальные понятия об огне и горении. Теория Аристотеля. Теория флогистона. Пристлей и Лавуазье. Открытие кислорода.

Пламя, огонь, горение и их действие были известны людям с незапамятных времен. В течение долгого времени их появление и возникновение приписывались сверхъестественным силам. Молния и возникавшие от нее пожары в лесу были теми видами огня, которые первобытному человеку наиболее часто приходилось видеть и наблюдать. Человек рассматривал их, как кару, ниспосланную разгневанным божеством, — до тех пор, пока сам не научился применять огонь в домашнем обиходе. Грозные по своим проявлениям вулканические извержения еще более укрепляли веру в сверхъестественность природы огня.

Однако уже в очень отдаленные времена человек превратил огонь в своего слугу. Следующий шаг — поиски и размышления о природе огня. Позднее, в результате исследований, человек стал рассматривать огонь уже не как проявление сверхъестественных сил, а как нечто реальное. И вполне естественно — если зажечь лист бумаги, то пламя почти совершенно уничтожит его; останется только зола.

Более того, пламя, получаемое при сжигании горючих по природе материалов (дерево, листья, трава и т. д.), может быть рассмотрено еще более точно путем представления некоторой реальной сущности — о г н я; последний же может рассматриваться наравне с остальными реальными сущностями или «субстанциями».

Теория Аристотеля

Греки полагали, что все существующие вещества состоят из четырех элементов. Таковыми считались земля, воздух, огонь и вода. Таким образом, огонь рассматривался, как некая действенная сущность. Утверждение, что греки считали, что все вещества состоят из этих четырех элементов, будет несколько неточным. Точнее будет сказать, что все вещества, по их мнению, содержали в себе основу, определяющую сущность этих элементов. Считалось также, что существуют и четыре основные начала (принципа): тепло, холод, су-

хость и влажность. Каждый элемент содержал в себе два из этих начал; таким образом, для каждого элемента были характерны два начала. Очевидно, что огонь содержал начала тепла и сухости; вода — холода и влажности. Земля считалась сухой и холодной, а воздух соответственно теплым и влажным. Такая группировка начал не совсем очевидна. Не следует, однако, забывать, что различие между газами в то время не было известно, да и в течение долгого времени не производилось вообще каких-либо исследований в этой области. Все газы считались воздухом. Водяные пары считались, например, разновидностью «воздуха» и относились к разряду горячих и влажных, так как они возникали в результате взаимодействия воды и огня. Когда происходит реакция двух веществ или когда для этих веществ созданы условия, способствующие их физическим изменениям, основные начала элементов, образующих по предположению древних данные вещества, можно сказать, вступают в борьбу, и сильнейший оказывается преобладающим. Так, например, когда под действием тепла вода испаряется, теплота огня превозмогает холод воды, но сухость огня не способна преодолеть влажность воды; таким образом, водяные пары оказываются влажными, хотя и не в такой степени, как вода.

Предполагалось, что вещества состоят из различного количества (если можно так выразиться) этих элементов, соответственно свойствам этих элементов или начал, содержащихся в них. Сера, например, и древесный уголь считались землистыми и твердыми веществами, обладающими способностью горения, и потому предполагалось, что они происходят из «о г н я» и «з е м л и»; холод «з е м л и» был достаточен для того, чтобы «затенять» теплоту «о г н я» до тех пор, пока не будет применено к этим веществам большего количества огня в виде тепла или пламени. Подобным же образом рассматривалось и масло, как совокупность «о г н я» и «в о д ы».

Позднее учениками Аристотеля был добавлен пятый элемент (или принцип), для того чтобы объединить или связать в одном веществе элементы, содержащие весьма разнообразные принципы, например «о г о н ь» и «в о д а» в масле. Этот пятый принцип позднее был назван «квинтэссенцией».

Подобные теории и рассуждения безусловно не могли продержаться очень долго и должны были быть в конце концов отвергнуты, но, так как научные опыты, как мы знаем, были весьма неточны, то эти теории удовлетворяли философским требованиям того времени в лучшей степени, чем они удовлетворили бы при применении их в исследовательских работах.

Другая подобного же рода теория была распространена в средние века. По этой теории, элементами металлов являлись сера, ртуть и соль. Останавливаться на сущности этой теории нет надобности, так как по существу она является повторением предыдущей. Более интересна гипотеза, известная под названием «теории флогистона». Она была распространена в XVII в., и поскольку не теряла своего значения в продолжение более чем столетия, на ней следует остановиться несколько подробнее.

Теория флогистона

Обычно установка этой теории приписывается Сталю (род. 1660 г.), труды которого сильно способствовали распространению этой теории; на самом же деле Бехер (род. 1635 г.) упоминает о ней еще ранее. Наконец Дэвисом¹ недавно было отмечено, что некий Хапелиус в 1606 г. впервые ввел это слово и оказался таким образом основоположником теории флогистона.

По этой теории, горение обуславливается наличием в теле определенного активного начала, называемого флогистоном; все горючие тела должны содержать определенное количество флогистона; вещество, содержащее большее количество флогистона, — и более горюче. Вполне возможно, что первые последователи этой теории, подобно последователям Аристотеля с их теорией «элементов», полагали, что флогистон по своей природе является скорее сущностью или началом, чем реальной субстанцией, но несомненно, что приверженцы этой теории рассматривали флогистон, как подлинное вещество, скорее как класс веществ. Утверждалось, что такие вещества, как углерод, сера или воспламеняющиеся газы, как водород, содержат флогистон в большом количестве; такие горючие газы, как водород, состоят из «воздуха» и флогистона. Воспламенение или горение тела считалось освобождением флогистона. Была известна способность металлов к горению в определенных условиях (щелочные и щелочноземельные металлы и магний тогда открыты еще не были). Теперь говорят, что при сгорании металла получается окись. Но, поскольку горение тогда рассматривалось как выделение (освобождение) флогистона, металл считался соединением. Окись металла тогда называлась «известью» (благодаря некоторому сходству между ними), поэтому металл считался соединением извести и флогистона. Плохо горящие металлы, например железо, также считались содержащими флогистон, и хотя они и не горят, но в некоторой, хотя и незначительной, степени все же превращаются в «известь», — считалось просто, что они содержат гораздо меньше флогистона, чем «горючие» металлы.

Теория действительно была остроумной, однако при производстве точных экспериментов возник ряд затруднений. Главнейшим из них было то, что при нагревании металла, когда считалось, что должно начаться отделение флогистона, получалась «известь», которая оказывалась тяжелее самого металла. Последователи теории флогистона вынуждены были заключить, что флогистон имеет способность делать вещества более легкими. Далее возник еще ряд затруднений. Если например горящую свечу поместить в замкнутое пространство, пламя быстро погаснет. Это пытались объяснить тем, что ограниченная среда мешает отделению флогистона. С течением времени объяснения приобретали все более и более научный характер и, наконец, открытие кислорода, сделанное Пристлием и Шееле, дало воз-

¹ Т. Л. Дэвис — Химия и промышленность (T. L. Davis — Chemistry and Industry, 1925, III, 725.)

возможность знаменитому французскому химику Лавуазье впервые показать действительную природу горения, как соединения вещества с кислородом воздуха.

Пристлей и Лавуазье — открытие кислорода

Английский ученый Джозеф Пристлей нашел, что при нагревании красной окиси ртути образуется газ. Пристлей нагревал красную окись ртути посредством зажигательного стекла и заметил, что получающийся при этом газ поддерживает горение гораздо лучше, чем воздух. Он назвал этот газ «дефлогистированным воздухом». До конца своих дней Пристлей оставался ярким представителем теории флогистона.

Лавуазье (во Франции) стали известны результаты этих опытов, возможно даже от самого Пристлея, видевшегося с Лавуазье. Последний продолжал опыты. Он нагревал ртуть в сосуде с определенным количеством воздуха и заметил, что после нагревания количество газа уменьшалось на одну пятую часть объема. При нагревании красной окиси ртути, или, как тогда называли, «извести», он получал обратно потерянное количество воздуха. Эта пятая часть, как указывал и Пристлей, поддерживала горение несравненно лучше, чем обыкновенный воздух, а при смешении ее с оставшимися четырьмя пятими воздуха, из которого она была первоначально получена, получалась смесь со свойствами обыкновенного воздуха. Очевидно, что воздух не был простым веществом, как это предполагалось ранее, а состоял из двух различных газов или «воздухов».

То обстоятельство, что свеча не может долго гореть в замкнутом пространстве, несомненно известно было еще в древности. Но воздух считался простым веществом или элементом, а не смесью газов. По теории флогистона свеча отдавала свой флогистон воздуху, который становился «флогистонизированным», а через некоторое время он становился насыщенным флогистоном настолько, что не мог уже принять большего количества его — и свеча гасла.

Около этого же времени Кэвэндиш получил воду путем сжигания водорода в кислороде. Однако и он не понял значения своего открытия и остался тоже приверженцем флогистонной теории. Только Лавуазье удалось связать свои открытия с достижениями других исследователей и показать, что воздух состоит из инертного газа и какого-то другого, гораздо лучше поддерживающего горение, чем воздух. Таким образом, Лавуазье установил, что горение представляет соединение горючего вещества с кислородом воздуха.

Далее оказалось, что вещества, считавшиеся ранее простыми, например вода, «извести», являются на самом деле соединениями, а вещества, считавшиеся до того времени соединениями (например металлы), оказались простыми веществами.

С этого момента, можно сказать, и начала развиваться современная химия.

Какие же изменения нужно внести в столь долго устанавливавшуюся теорию горения? Едва ли нужно повторять, что определение

горения, как соединения способного к окислению вещества с кислородом воздуха, так же верно и в настоящее время, как и тогда, когда Лавуазье впервые установил эту теорию. Об этом свидетельствуют бесчисленные опыты и наблюдения, которыми мы ныне располагаем. Точное определение этой и других реакций, встречающихся в жизни и в природе, остается предметом дальнейших исследований, и появившаяся в свет спустя четверть столетия теория строения молекулы и атома намечает глубокие изменения в химических теориях вообще. Изучающим химию горения и тушения, разумеется, уделять много времени всем этим теориям не приходится, хотя они и представляют значительный интерес. Среди исследований последних сорокапятидесяти лет имеется ряд проблем, освещающих сущность горения, на которых нам придется несколько остановиться.

Одна из таких проблем — роль азота в горении. Несомненно, он служит разбавляющей частью, но этим его функция не ограничивается. В частности, в реакции воспламеняющихся газов и кислорода при высоком давлении он становится «активным», действуя иногда как замедлитель реакции.

Роль влаги также была в течение долгого времени предметом изучения. Если, например, смесь окиси углерода с кислородом попытаться осушить, то это будет связано с громадными трудностями ввиду опасности взрыва. Поэтому осушение газов может производиться при самом осторожном обращении в лабораторной обстановке и имеет, таким образом, скорее теоретический, чем практический интерес. Замечено, однако, что применяемая для воспламенения смеси окиси углерода, водорода и некоторых других газов с кислородом электрическая искра должна обладать большой напряженностью. Весьма важным моментом является точка, когда создается наибольшая возможность воспламенения газовых смесей, осушенных химическим путем или посредством действия низкой температуры, от искры низкой напряженности. Во французской литературе в 1931 г. был опубликован интересный труд¹, на основании которого можно утверждать, что некоторые вещества служат отрицательными катализаторами при окислении и горении, т. е., находясь в воздухе в незначительном количестве, они замедляют окисление и прекращают горение. Так например, воздух, содержащий менее 5% паров четыреххлористого углерода, оказался способным потушить горящий древесный уголь. В этом случае содержание кислорода в воздухе снижалось приблизительно всего на 1% (с 21% до 20%). Другие галоидные производные оказались способными действовать подобным же образом или еще более эффективно.

Проблема требует дальнейшей разработки, но если принять эту теорию, то следует учесть эффективность этих веществ в тушении огня.

¹ C. Dufraisse et R. Horclois—Comptes Rendus, CXC II, 564 (1931).

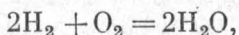
Глава II

ГОРЕНИЕ

Экзотермические и эндотермические реакции. Энергия. Перенос тепла. Измерение тепла. Калорийность. Калориметр.

Горение может быть определено как реакция, совершающаяся с выделением света и тепла.

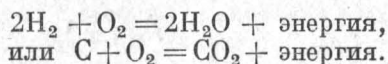
Когда происходит реакция двух или более веществ, то результаты взаимодействия этих веществ не ограничиваются образованием нового вещества или новых веществ. Например, когда мы символически изображаем реакцию водорода с кислородом уравнением



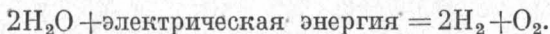
мы отмечаем еще не все, что при этом имело место, — произошло еще выделение энергии.

Экзотермические реакции

В тех случаях, когда мы сталкиваемся с так называемыми экзотермическими реакциями, получающиеся в результате таких реакций вещества обладают меньшей потенциальной энергией, чем вещества, участвовавшие в реакции; отсюда происходит выделение энергии в виде тепла, света и т. д. Это та самая энергия, которая получается при сжигании топлива. Топливо сжигается для получения этой энергии. Следовательно, мы можем написать:



Получение вещества из двух веществ, вступающих в экзотермическую реакцию, требует затраты энергии. Так, углерод угля первоначально вырабатывается в зеленом растении из углекислоты и воды под действием света и тепла солнечных лучей; эту же энергию мы получаем обратно при сжигании угля. Энергия может быть расходуема или получаемая в виде электричества, — например, когда мы производим электролиз воды (или лучше воды, подкисленной раствором серной кислоты) для получения водорода и кислорода:



Энергия, израсходованная таким образом, может быть восстановлена (за вычетом потерь при производстве опыта) в результате воссоединения водорода и кислорода под действием электрической искры или небольшого пламени.

Эндотермические реакции

Реакции, требующие для своего протекания затраты энергии, известны под названием **эндотермических реакций**. Полученные в результате эндотермической реакции вещества обладают потенциальной энергией; эту энергию можно выделить.

Например, в предыдущем случае, когда вода была разложена на составные части, энергия, потребовавшаяся для разложения молекул воды, может быть восстановлена (путем соединения газов).

Далее, при электролизе раствора хлористого натрия получают металлический натрий и хлор; энергия, затраченная на это, может быть возвращена при соединении натрия и хлора.

Во время химической реакции зачастую имеет место изменение и физического состояния вещества. Так, когда углерод сгорает в кислороде воздуха, он обращается в углекислоту — газ, т. е. атомы углерода, — твердого вещества, — «превращаются» в молекулы газа. С другой стороны, если углекислоту пропускать через известковое молоко, получается углекислый кальций — твердое вещество. Таким образом, углерод перешел из газообразного в твердое состояние. Такие изменения физического состояния вещества сопровождаются явлением переноса тепла.

Как в экзотермической, так и в эндотермической химических реакциях сама реакция происходит одинаково; поэтому, чтобы различить их, следует обратить внимание на то, поглощается энергия или выделяется. Так, случай сжигания углерода в кислороде рассматривается обычно (и правильно), как экзотермическая реакция. Определенное количество тепла требуется для расщепления молекул кислорода (также и углерода), прежде чем атомы углерода и кислорода соединятся. Соединение атомов кислорода и углерода носит ярко выраженный экзотермический характер, дает запас энергии гораздо больший, чем потребно для расщепления молекул, таким образом, мы имеем излишек теплоты. Рассмотрим внимательно действие натрия на воду при получении водорода; при этой реакции выделяется теплота и следовательно реакция экзотермична.

Энергия при этом может потребоваться:

1) для расщепления молекулы воды на атомы водорода и ОН-группы;

2) для расщепления, точнее, для перегруппировки атомов твердого натрия и приведения его в состояние, при котором он может реагировать с другим веществом;

3) для плавления натрия;

4) для перевода водорода, находящегося в соединении в виде воды, в газ водород. Этот газ также обладает потенциальной энергией и его можно заставить соединяться с кислородом, с выделением при этом тепла, — таким образом, он содержит больше потенциальной энергии, чем в том случае, когда он представляет собой соединение — воду.

С другой стороны, происходит выделение тепла:

1) при соединении свободных атомов водорода, при образовании газа водорода;

2) при соединении атомов натрия с ОН-группой при образовании едкого натра (каустической соды);

3) при растворении каустической соды в воде (реакция с выделением тепла).

Все эти процессы практически протекают аналогично. Баланс выделенной энергии более, чем поглощенной при эндотермических процессах, таким образом, реакция в целом является выделяющей тепло.

Хотя в экзотермической реакции баланс теплоты, полученной в ее экзотермической части, значительно превосходит количество теплоты, потребное для ее эндотермической части, но при начале экзотермических процессов требуется некоторое (может быть, даже весьма незначительное) количество энергии, чтобы начать реакцию. Чтобы зажечь углерод в кислороде, углерод (вернее, маленькая частица его) должен быть нагрет до нужной температуры, — температуры (или точки) воспламенения.

В эндотермической реакции, где для баланса теплоты имеет место обратная картина, необходимо приложение теплоты не только до момента достижения температуры, необходимой для начала реакции, но и длительная подача тепла для продолжения реакции.

При слабо выраженной экзотермической реакции (например горение аммиака в воздухе) выделяемая теплота может оказаться недостаточной для нагревания газов, получающихся при реакции, до температуры воспламенения; таким образом, реакция не может продолжаться, если не будет непрерывно подаваться определенное количество тепла (меньшее, чем выделяется при реакции).

Ввиду того что поглощение и выделение теплоты при реакциях, вообще говоря, переплетены меж собой, обычно (и вполне правильно) названия «экзотермический» и «эндотермический» прилагаются соответственно окончательным балансам теплоты.

Энергия

Наиболее очевидно и показательно выделение энергии в виде тепла и света. Следует различать лучистую теплоту, — род энергии излучения, действующей например на наше тело, — от собственно теплоты и ее действий на вещества. Нагревание вещества сводится к приведению в движение или в состояние колебания молекул вещества или к усилению этого движения. Это движение может передаваться другим веществам, — таким образом, теплота может передаваться (теплопроводность). Явление передачи тепла длится до тех пор, пока оба тела или вещества не приобретут одинаковую температуру. Пока температура одного из тел недостаточна для того, чтобы превзойти определенный предел, нагретое тело нельзя на-глаз отличить от ненагретого. Если же этот предел превзойден, часть энергии превращается в световую, и тело начинает светиться. Полученный таким образом свет является одной из форм энергии; можно посред-

ством света вызвать химическую реакцию между двумя веществами. лучи горящего магния могут вызвать реакцию в смеси водорода и хлора, сопровождающуюся взрывом. Следовательно, свет обладает способностью дать достаточное количество энергии для того, чтобы вызвать реакцию, которая, будучи ярко выраженной экзотермической, будет длиться, не требуя энергии от внешнего источника.

Следует также отличать теплоту от температуры. Температура является мерилем состояния, создавшегося в теле благодаря принятию последним теплоты, именно, когда тело определенной температуры передает теплоту телу с более низкой температурой. Подобно тому, как необходимо иметь измеритель разлнчной температуры, необходимо также иметь и измеритель количества тепла, выделяемого при реакции.

Измерение теплоты

За единицу теплоты удобнее всего принимать количество теплоты, потребное для того, чтобы определенное весовое количество воды нагреть до определенной температуры. Такого рода определение единицы тепла удобно потому, что вода является наиболее распространенной и легко получаемой жидкостью. В метрической системе мер за единицу теплоты принимается к а л о р и я, которая определяется как количество теплоты, потребное для нагрева одного грамма воды на 1°Ц^1 . В системе британских мер, где единицей теплоты служит «британская единица тепла» (B. Th. U.), единицей теплоты считается количество теплоты, потребное для нагревания 1 фунта воды на 1°Ф . В научных работах применяется обычно метрическая система. При оценке калорийности топлива применяется (в Англии) британская единица тепла (топливо при горении должно давать определенное количество B. Th. U. на 1 фунт). В метрической системе мер оценка топлива основана на количестве калорий, приходящихся на грамм топлива.

Общее количество теплоты, выделяемой при горении вещества, определяется при помощи специального аппарата — к а л о р и м е т р а. В употреблении имеется много различных типов калориметров, но все они основаны на измерении разницы в температуре определенного количества воды, получающейся при сжигании известного количества вещества. В аппарате простейшего типа вещество сжигается в токе кислорода под стеклянным или металлическим колоколом, погруженным в известное количество воды; продукты горения, проходя пузырьками через воду, передают ей теплоту. Получаемое повышение температуры измеряется, и таким образом определяется калорийность.

В точных работах обыкновенно применяется «калориметрическая бомба». В аппарате этого типа колокол заменяется стальным² сосудом (поплачком), рассчитанным на высокое давление. Кислород

¹ Иногда пользуются выражением граммкалория и производным от него килограммкалория.

² Никелированным или золоченым.

поступает в «бомбу» под давлением в несколько сотен фунтов на кв. дюйм; вещество, одновременно помещенное в бомбу, сгорает под таким давлением кислорода. Зажигание производится посредством накаливаемой электрическим током платиновой проволоки или тщательно взвешенной железной проволоки, калорические данные которой точно известны. Вода впускается в бомбу после сжигания вещества и, — когда вода достаточно перемешается, — определяется ее температура.

При определении калорийности жидкого топлива топливом называется тщательно взвешенный кусок фильтровальной бумаги, калорийность которого точно известна: последняя вычитается из полученной для топлива цифры калорийности; для производства опыта может применяться и какой-нибудь иной твердый инертный материал.

Так как различные части аппарата обладают различной удельной теплотой по отношению к воде, следует определить водяной эквивалент аппарата, т. е. его теплоемкость сравнить с водой. Это делается путем сжигания чистого вещества (например тростникового сахара или нафталина), калорийность которого известна или может быть высчитана. Таким образом, если калориметр заключает в себе 2 л воды и водяной эквивалент его равен 350 г, то при вычислениях надо брать 2350 см³.

Результат, показанный калориметром, дает общую калорийность, но для практических целей необходимо учесть скрытую теплоту пара, которая не теряется в калориметре (благодаря тому, что пары оказываются сгущенными), а в повседневном использовании топлива пропадает. Процентное содержание водорода в топливе должно быть известно или определено, а отсюда определяется и количество выделяющихся при горении паров.

В калориметрах для определения теплотворной способности газа сжигаемый газ измеряется точным прибором (газометром), а затем точно измеряется и то количество воды, которому передается теплота от сгоревшего газа. Калорийность определяется путем измерения температуры входящей и выходящей воды. Здесь опять приходится учитывать скрытую теплоту пара. Зная количество сжженного газа и пропущенной через аппарат воды, можно вычислить калорийность газа.

Температура может (правда, весьма приблизительно) определяться, например, по цвету свечения накаливаемого тела (красное свечение, белое и т. д.). Для измерения относительно малых температур с большим удобством используется расширение жидкостей (ртуть или спирт в обыкновенных термометрах). Для высоких температур употребляется особый прибор, называемый пирометром. В одном из таких пирометров, предназначенном для измерения температур приблизительно до 550°¹, применяется платиновое сопротивление; изменение сопротивления платиновой проволоки, происходящее

¹ Здесь и в дальнейшем изложении температура приводится только по 100-градусной шкале Цельсия.

в результате изменения температуры, измеряется гальванометром, включенным в схему. Для измерения еще более высоких температур применяются термопары (из проволок различных металлов), один конец которых помещается в печь или иное место, температуру которого требуется измерить. Ток, протекающий в цепи термопары, измеряется, и температура находится вычислением. Более полное описание этих приборов можно получить в специальной литературе, руководствах по физике или каталогах фирм, производящих подобного рода аппаратуру.

Количество теплоты или иной формы энергии, поглощаемой или выделяемой при реакции, постоянно. Если металл окисляется (образуется окисел металла), то количество выделяемой энергии будет неизменным, независимо от времени, потребного на полную реакцию. Температура же, полученная при этом, будет меняться в зависимости от продолжительности реакции. Реакция может происходить с такой быстротой, что сразу же станет заметно выделение тепла и света, но может протекать и настолько медленно, что тепло будет рассеиваться прежде, чем обнаружится заметное изменение температуры. Количество выделенной энергии однако в каждом случае постоянно. Теплота, выделенная при реакции, будет иметь стремление уменьшиться за счет выделения световой или электрической (в отдельных случаях) энергии.

Это можно продемонстрировать на примере, путем сжигания таких веществ, как фосфор или углерод, в воздухе и в кислороде. В последнем случае реакция будет происходить более энергично, чем в предыдущем, и температура поднимется выше, но, если окислы образуются одни и те же, общее количество выделенной теплоты будет при опыте с кислородом несколько меньше. Общее же количество выделенной энергии будет одинаково.



Глава III

ПЛАМЯ

Светящееся и несветящееся пламя. Углеводородное пламя. Пламя свечи. Причины горения. Горелка Бунзена. Температура пламени. Лучистая энергия (излучение).

Пламя — постоянный спутник энергичного горения обычных горючих веществ. Характеристикой пламени могут служить его размеры, изменение формы в зависимости от количества горючего вещества и большая или меньшая способность свечения.

Пламя представляет собой раскаленный газ, что легко подтверждается тем, что при зажигании струи газа образуется пламя. Твердое вещество, не выделяющее при нагревании воспламеняющихся газообразных продуктов, при своем горении не образует пламени в общепринятом понимании этого слова. Например, при горении угля реакция распространяется по поверхности, которая накаляется; при горении же газа получается не только большая «поверхность» соприкосновения с кислородом воздуха, но и создается во всех направлениях теснейший контакт между горючим веществом и пособником горения.

Газы могут светиться лишь во время самого горения или лишь немного спустя. Твердый углерод при горении дает достаточное количество газов, но они так быстро теряют свою теплоту и высокий накал, что перестают светиться, едва лишь потеряют связь с его поверхностью, где происходит реакция. Если твердое вещество окисляется очень быстро, как например, сгорающий в кислороде углерод, то сгорающие в непосредственном контакте с горящим углеродом газы светятся и количество тепла, образующегося при горении, достаточно для образования «пламени»¹.

Светящееся и несветящееся пламя

Пламя бывает двух видов — светящееся и несветящееся и, хотя почти всякое пламя является видимым, не всякое испускает достаточное количество света.

Свечение пламени обусловлено: а) наличием в нем твердого вещества, б) плотностью его, т. е. давлением и плотностью участвующих в реакции газов, и с) его температурой.

¹ Определенная доля свечения в данном случае должна быть отнесена за счет образования окиси углерода и ее горения в кислороде.

Присутствие твердого вещества в пламени — наиболее общая причина свечения. В качестве примера пламени мы возьмем пламя свечи.

Пламя свечи

Пламя свечи описано было неоднократно. Воск (смесь твердых углеводородов и жирных кислот) плавится под действием теплоты (получающейся в достаточном количестве в результате горения фитиля свечи) и всасывается фитилем. Поскольку фитиль непосредственно связан с пламенем, температура оказывается достаточной для превращения расплавленного воска в газ путем разложения или возгонки. Глазу на первый взгляд пламя кажется состоящим из нижней темной или слабо светящейся части и верхней светящейся части. На самом же деле вокруг нижней темной части имеется тонкая полоска светящегося пламени, а вокруг всего пламени находится как бы оболочка из совершенно незаметных для глаза газов. Темная часть состоит из несгоревших газов. В верхней части, где всосанный воздух благодаря конвекции вступает в контакт с горючими парами, происходит процесс горения; часть паров сгорает. Такое же явление имеет место и в узкой полоске, окружающей ядро пламени, куда также частично всасывается воздух. В наружной, едва заметной части, происходит полное сгорание. Свечение своим происхождением обязано отдельным частицам твердого углерода, накалившимся добела; некоторые из них сгорают в светящейся части пламени, остальные в других частях.

В пламени правильной формы, образуемом свечей, лампой или старинной газовой горелкой, лишь небольшое количество углерода не подвергается окислению. В пламени, имеющем неправильную форму, например в пламени, получающемся при сжигании обычных горючих материалов — дерева, бумаги, тканей и т. п., — воздуха, входящего в пламя, оказывается недостаточно, чтобы образовать надлежащую смесь с горючими газами, потребную для полного сгорания, и несгоревшие частицы углерода отлагаются в виде сажи и дыма.

Образование частиц углерода в пламени горящих углеродистых веществ (в частности углеводородов) в течение долгого времени приписывали «преимущественному горению». Считалось, что кислород воздуха быстрее соединяется с водородом горючего, чем с углеродом, и следовательно часть последнего выделяется в той части пламени, где воздуха для полного горения недостаточно. При выходе же его наружу он сгорает. В результате же произведенных опытов со взрывом смеси углеводородов с водородом обнаружено, что кислород распределяется между водородом и углеродом, образуя воду и окись углерода, причем углерод стремился превратиться в окись углерода прежде, чем водород, сгорая, превращался в воду. Развивалась теория, что в пламени образовывался ацетилен, который экзотермически разлагался на составные элементы. Такая теория однако оказалась неудовлетворительной, так как ацетилен образовывался лишь иногда. Во время процесса разложения углеводорода кислород по-

глощался и образовывались кислородсодержащие соединения углерода, например альдегиды, которые в пламени разлагались, выделяя углерод. Таким образом процессы, протекающие при горении, оказались сложными.

Хотя вопрос об «образовании» углерода оказался спорным, все же отложение несгоревших частиц углерода в виде сажи следует отнести или за счет недостатка кислорода (воздуха) или за счет неполного смешения его с горящими газами.

Пламя, свечение которого обусловлено наличием частиц углерода, является наиболее общим типом светящегося пламени и образуется всегда при горении обыкновенных горючих материалов. Свечение пламени, впрочем, может быть обусловлено и наличием в нем других твердых веществ. Так например, при горении легкогорючих металлов, таких например, как магний, пламя получается светящимся вследствие образования твердых окислов (при горении магния пламя получается белое). Твердые вещества, вводимые в пламя, раскаляются, вследствие чего свечение увеличивается. Этот факт легко подметить на обыкновенном газокалильном колпачке, где окислы редких земель накаляются до сильного свечения посредством бунзенского пламени. Так как в данном случае твердые частицы могут быть как введены в пламя, так и выведены из него, то считать самое пламя в этом случае светящимся нельзя.

При повышении температуры пламени повышается и свечение; такое повышение температуры может зачастую и несветящееся пламя сделать светящимся. Повышение температуры может быть достигнуто подогревом воспламеняющихся газов и воздуха. Если трубку горелки Бунзена нагреть докрасна и пропустить через нее смешанный с воздухом газ, пламя становится особенно светящимся.

Замена воздуха кислородом вызывает увеличение свечения. Высокая температура дает возможность нагреть и инертный азот. Углерод в кислороде горит с образованием пламени, так как окислы углерода, находящиеся в соприкосновении с горящим твердым веществом, имеют достаточно высокий накал.

На свечение пламени оказывает большое влияние давление участвующих в реакции газов. Возрастание давления повышает свечение, а понижение давления уменьшает его. Если зажженную свечу поместить под колокол и соединить последний с воздушным насосом, то при частичной откачке воздуха свечение быстро уменьшается. С другой стороны, при увеличении давления газы, горящие обычно несветящимся пламенем (например водород), можно заставить гореть светящимся пламенем.

Густые и плотные пары и газы различных веществ обычно горят более светящимся пламенем, чем образованные продуктами, дающими пары меньшей плотности. Например, пары фосфора и его соединений, выделяющие плотные продукты горения, дают желтое пламя; соединения мышьяка — светящееся пламя. Если некоторые соли (лучше всего хлористые соединения щелочных или щелочноземельных металлов) ввести в малом количестве в пламя горелки Бунзена, то соль улетучивается или разлагается, и пламя принимает окраску,

меняющуюся в зависимости от присутствующего металлического радикала. Такие металлические соли выделяют пары высокой плотности и таким образом дают светящееся пламя¹.

Несветящееся пламя

Многие газы горят несветящимся или очень слабо светящимся пламенем. Из них можно отметить водород, окись углерода (бледно-голубое пламя), метан, аммиак (бледножелтое) и сероводород (голубое, как при горении серы). Пары некоторых летучих жидкостей — сероуглерода и спирта — горят едва светящимся пламенем, а пламя эфира и ацетона, связанное с сравнительно небольшим отделением углерода, становится благодаря этому несколько коптящим.

Горелка Бунзена

Коптящее или светящееся пламя может быть превращено в несветящееся путем подмешивания воздуха в горючий пар или газ перед сжиганием. Ближайшим примером может служить горелка Бунзена. В бунзеновской горелке горючий газ поступает через форсунку у дна трубки горелки, воздух всасывается через отверстие благодаря быстрому движению поступающего через форсунку газа. Этого количества воздуха недостаточно для полного горения газа, но его достаточно для образования в соединении с газом горючей смеси, сгорающей вверху горелки. Пламя состоит из внутреннего конуса голубовато-зеленого цвета, окруженного тонкой чуть светящейся оболочкой. Внутренний конус состоит из частично окислившихся газов. Стремительный поток газа всасывает воздух в пламя, и в наружной оболочке происходит полное сгорание.

Температура пламени

Температура пламени неодинакова для различных горючих газов и паров; неодинакова также и температура различных частей пламени; область полного сгорания имеет и наиболее высокую температуру.

При сжигании некоторого количества горючего вещества выделяется определенное количество теплоты. Если известно строение вещества, можно рассчитать состав и объем получившихся продуктов горения. Зная удельную теплоту этих продуктов, можно высчитать максимальную температуру, достижимую в пламени. Следует помнить, что, если вещество горит в воздухе, на каждый объем кислорода, вступающего в реакцию, приходится 4 объема инертного азота

¹ То, что соль превращается в пар, а не остается твердым веществом, показано спектроскопом. Раскаленное твердое тело при спектральном исследовании дает непрерывный (сплошной) спектр. Если пламя окрашено металлическим соединением, то при исследовании спектроскопом обнаруживается линейчатый спектр, т. е. некоторое количество линий различной степени яркости в различных местах спектра, а остальная часть чередуется с темными участками спектра. Доминируют линии света спектра пламени. Например в желтом «пламени натрия» наиболее заметные и яркие линии находятся в желтой части спектра.

и, поскольку азот присутствует в пламени, он нагревается выделяемой при реакции теплотой, и таким образом температура пламени будет равна температуре продуктов горения плюс азот.

Все данные должны конечно выражаться в единицах одной и той же системы мер. При употреблении британской системы вес должен быть выражен в фунтах, а температура — в градусах Фаренгейта.

Удельная теплота вещества меняется с температурой, так что определить приблизительно температуру возможно; точное же ее определение невозможно.

На практике точный расчет температуры невозможен, так как в продолжение горения имеется непрерывная потеря теплоты. Эта теплота рассеивается различными путями. Часть уходит в виде лучистой теплоты и света и других форм энергии; часть теряется путем конвекции, в результате движения горячих газов пламени, вступающих в контакт с более холодной окружающей атмосферой; наконец, часть теплоты теряется, вследствие проводимости окружающей среды, в воздухе. Направленный вверх стремительный поток горячих газов пламени поглощает большее количество воздуха, чем потребно для горения, — эта «разбавка» также действует охлаждающе. Наибольшие потери теплоты происходят в результате излучения, и, если пренебречь теплом, теряемым вследствие конвекции и теплопроводимости, то получим температуру несколько ниже теоретического максимума.

Повысить температуру пламени, увеличивая количество горючих газов в данный момент, мы не можем, так как при таком увеличении количества горючих газов расходуется и кислород, и таким образом продукты горения будут образовываться в большем количестве.

При тесном смешении определенного количества воздуха, потребного для горения с горючим газом, мы получим наиболее благоприятные условия для получения максимальной температуры пламени. Это достигается путем применения горелки. Если мы попытаемся пропустить полностью потребное количество воздуха через отверстия бунзеновской горелки, то получится «обратный выхлоп» пламени, так как скорость распространения пламени вниз, через взрывчатую смесь, превысит скорость, с которой смесь движется по трубке горелки и выходит в верхнем конце ее. Придав смеси большую скорость посредством дутья или выпускаемая перед смешиванием воздух из резервуара под большим давлением, мы преодолеем это затруднение и получим довольно правильную подачу смеси в горелку. Вторичное всасывание воздуха будет весьма незначительным, а потому пламя не будет разбавляться избытком воздуха, как это обычно бывает при всасывании воздуха поверхностью пламени. При замене воздуха кислородом полученная температура повысится настолько, что накалит и инертный азот.

Лучистая энергия (излучение)

Светящееся пламя углеводородов, в котором весь воздух, потребный для горения, всасывается из окружающей атмосферы, не достигает столь высокой температуры, как пламя горючих смесей возду-

ха, например в горелке Бунзена. Кроме того, в первом случае получается неполное сгорание и образуется сажа. Однако, светящееся пламя излучает гораздо большее количество энергии. Обнаружено ¹, например, что при горении ацетилена светящимся пламенем излучалось 28,2% теплоты, полученной при горении, а при горении того же самого газа несветящимся пламенем — всего 6,9%.

Сильное излучение светящегося пламени играет важную роль в распространении огня и является причиной «живости» и тепла горящего угля. При горении газа нужно нагреть до свечения твердые частицы, которые отнимают значительную часть могущей быть излученной энергии.

¹ R. T. Haslam and M. W. Boyer, Industrial and Engineering Chemistry, 1927, XIX, 4.

Глава IV

ГАЗЫ

Общее понятие о газах. Кинетическая теория. Закон Бойля. Закон Шарля. Гипотеза Авогадро. Критическая температура. Классификация газов. Горение газовых смесей. Границы взрыва. Температура (точка) воспламенения.

Общее понятие о газах

Газ вполне упругое вещество. Он заполняет пространство, в котором заключен. Находясь под давлением, он претерпевает изменения в объеме; с прекращением давления он возвращается к первоначальному своему объему. В частности, газ в заполненном им пространстве сам создает давление. От времени давление газа в одном и том же пространстве не зависит, оно зависит лишь от величины пространства, заключающего газ.

Если два газа вводятся в одно и то же пространство, они проникают друг в друга, образуя подвижную однообразную смесь, хотя бы они и были различной плотности. Это свойство газов имеет весьма важное значение при разрешении соответствующих технических проблем.

Кинетическая теория

Свойства газов прекрасно объясняются так называемой «кинетической теорией газов». Молекулы газа не соприкасаются друг с другом, а удалены на большее или меньшее расстояние, в зависимости от давления газа. Известно, что молекулы находятся в состоянии быстрого движения. Они ударяются о стенки заключающего их сосуда, или соударяются друг с другом, создавая этим самым явление «давления». Температура повышает быстроту движения молекул; число ударов в единицу времени таким образом увеличивается и давление возрастает. При наличии смеси двух или более газов температура, повышая быстроту движения молекул, повышает тем самым и возможность взаимного столкновения их друг с другом, а это приводит молекулы к взаимному сближению, и таким образом увеличивается возможность реакции в смеси, если только газы способны вступать в реакцию друг с другом.

Закон Бойля

При увеличении давления объем газа уменьшается. Количественно это явление было изучено Бойлем в XVII ст. Бойль нашел, что объем изменяется обратно пропорционально давлению, если только

температура остается постоянной. При увеличении давления вдвое, вдвое же уменьшается и объем, и т. д. Закон Бойля не применим, строго говоря, ко всем газам. Для многих газов он верен, для некоторых же нет.

При сжатии газа мы очевидно уменьшаем лишь пространство между молекулами, но не величину самих молекул. Следовательно, при данном увеличении давления уменьшение объема будет не столь велико, как это выходит по расчету; иначе говоря, объем газа, находящегося под давлением, будет немного больше, чем по расчету, так как молекулы газа, хотя и малы, но обладают все же некоторой конечной величиной, и таким образом удары молекул, приходящиеся на единицу окружающей поверхности, будут происходить несколько чаще, чем в том случае, если бы число их было очень велико, а сами они бесконечно малы.

С другой стороны, при сближении молекул (например в газе, находящемся под давлением) будет возрастать взаимное притяжение между ними и газ будет стремиться занять меньший объем, чем это требуется по расчету для данного давления. Какое из этих двух явлений будет преобладать, зависит от природы газа. Впрочем действительное отклонение от закона невелико и в большинстве расчетов, не требующих большой точности, им обычно пренебрегают. Отклонение достигает наивысшего предела, когда газ близок к точке сжижения.

Закон Шарля

При нагревании газа (давление принято постоянным) объем его увеличивается. Это увеличение объема имеет определенную величину; увеличение происходит с каждым градусом повышения температуры. По столбчатой шкале абсолютный нуль равен -273° . Газы при повышении температуры на один градус расширяются на $\frac{1}{273}$ своего объема при 0° Ц¹. Таким образом газ при 273° занимает объем вдвое больший, чем при 0° , принимая давление неизменным. Итак, нагревая, начиная от 0° , газ в цилиндре, закрытом подвижным поршнем, мы заметим, что, когда температура поднимется до 273° , газ займет вдвое большее пространство, сохраняя постоянным давление.

Подобно закону Бойля, закон Шарля не является абсолютно точным, но для обычных расчетов он вполне удовлетворителен.

Оба эти закона могут быть применены и одновременно — в этом случае объем данного весового количества газа зависит и от его температуры, и от его давления².

Выражения «нормальная температура» и «нормальное давление» обозначают температуру 0° и давление в 760 мм ртутного столба.

¹ Т. е. по абсолютной шкале 0° Ц = 273° абсолютных.

² Если бы в приведенном выше примере мы приняли меры против движения поршня при нагревании газа, то давление в цилиндре удвоилось бы, а объем газа был бы равен половине того, который получился бы при свободном движении поршня.

Гипотеза Авогадро

Равные объемы всех газов при одинаковых температуре и давлении содержат равное количество молекул. Молекулы простых газов состоят (за исключением аргона и редких газов атмосферы, являющихся одноатомными) из двух атомов. Если принять вес атома водорода за единицу ¹, то окажется, что плотность некоторых газов равна половине их молекулярного веса. Таким образом плотность углекислоты равна 22. Плотность газа иногда определяется по отношению к воздуху, плотность которого в этом случае принимается за единицу.

Критическая температура

При охлаждении газа ниже определенной температуры он сжижается. Повышая давление газа, т. е. сжимая его настолько же, как при охлаждении, мы получим повышение температуры сжижения. Для каждого газа существует вполне определенная температура, выше которой даже при повышении давления он не сжижается. Эта температура называется «критической температурой» газа; давление, необходимое для сжижения газа при этой температуре, называется «критическим давлением».

У легко сжижающихся газов критическая температура может быть относительно высока. Так например, критическая температура двуокиси серы равна 157°. У трудно сжижающихся газов (так называемых «постоянных газов») она, наоборот, низка; у водорода, например, она равна —242°.

Классификация газов

С точки зрения химии горения («пожарной химии») можно предложить следующую классификацию газов:

1. Газы, горящие в воздухе или кислороде, проще говоря, горючие или воспламеняющиеся, например водород, сероводород, окись углерода, метан, ацетилен и — при определенных условиях — аммиак.

2. Газы, поддерживающие горение. Сюда относятся газы, поддерживающие горение всех тел, горящих в воздухе. Так как такое горение есть, собственно говоря, окисление, то такими газами могут быть или кислород или смеси его с другими газами или некоторыми окислами. Среди газов — окислов — отметим закись азота, окись азота, двуокись азота, окись углерода, двуокись углерода, двуокись серы и двуокись хлора, как наиболее распространенные. Из них только закись азота поддерживает горение, подобно кислороду, тогда как остальные поддерживают горение лишь при условии, если

¹ В международной таблице атомных весов атомный вес кислорода (16) принимается за стандарт, атомный же вес водорода в этом случае будет равен 1,008. Эта величина принимается как плотность водорода для точных подсчетов и, соответственно, плотность других газов, рассчитанная по их молекулярному весу по отношению к водороду, сравнивается с этой величиной, а не с единицей.

начальная температура высока. Так например, двуокись углерода будет поддерживать горение магниевго порошка или ленты при условии, если магний предварительно будет зажжен в воздухе или его температура будет достаточно высока. Хлор и пары других галоидов (фтор, бром и иод) также поддерживают горение многих веществ (см. также «Окись азота» и «Двуокись азота»).

3. Газы не горючие и не поддерживающие горения. Среди них — азот, аргон, гелий и другие редкие газы атмосферы; при обычных условиях — двуокись углерода и двуокись серы.

4. Газы, которые мешают тушению огня, в силу того, что они ядовиты, вызывают раздражение органов обоняния или дыхания и т. п. или удушливы. Среди них — окись углерода, сероводород, ацетилен, окислы азота, двуокись серы, хлор, двуокись хлора, хлористый водород и аммиак.

Приведенная выше классификация скорее удобна, чем научна.

Горение газовых смесей

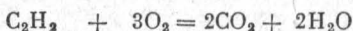
В том случае, когда газовая смесь состоит из газов, не вступающих в реакцию друг с другом, она обладает свойствами газов, образующих ее, сообразно с количеством входящих в смесь газов.

Таким образом, смесь горючих газов будет соединяться с кислородом с суммарной силой отдельных реакций.

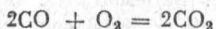
Для примера предположим, что светильный газ состоит из следующих компонентов:

Углеводородов (состава, определяемого формулой C_xH_y)	%
Окиси углерода (CO)	6
Метана (CH_4)	10
Водорода (H_2)	30
Азота (N_2)	47
Кислорода (O_2)	3,6
Углекислого газа (CO_2)	0,4
	3
	100%

Какой объем воздуха потребуется для полного сгорания 100 м³ газа?



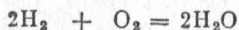
1 об. треб. 3 об. ∴ 6 об. треб. 18 об. кислорода



2 об. треб. 1 об. ∴ 10 об. треб. 5 об. кислорода



1 об. треб. 2 об. ∴ 30 об. треб. 60 об. кислорода



3 об. треб. 1 об. ∴ 47 об. треб. 23,5 об. кислорода

Азот не горюч

∴ 3,6 об. N_2 треб. 0 об. кислорода

Кислород не горюч, но требует 0,4 объема кислорода для горения горючих составных частей смеси:

∴ 0,4 об. O_2 дают 0,4 об. кислорода

Углекислый газ не горюч

∴ 3 об. CO₂ требуют 0 об. кислорода

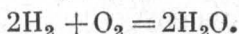
∴ 100 объемов газа требуют $(106,5 - 0,4) = 106,1$ объема кислорода, что равно 506,1 объема воздуха.

Таким образом 100 м³ газа потребуют 506,1 м³ воздуха для полного сгорания.

Воспламеняющиеся газы при смешении с воздухом или кислородом образуют взрывчатую или воспламеняющуюся смесь.

Идеальный или теоретический состав взрывчатой смеси может быть определен (из уравнения реакции) аналогично тому, как был найден объем воздуха, потребного для горения.

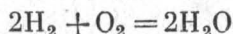
Например, в случае водорода:



Теоретический состав смеси будет: 66,6% к кислороду или несколько больше 29% (приблизительно) к воздуху.

Следует заметить, что, если даже смесь горючих газов или паров будет составлена в правильной пропорции, а затем подвергнута взрыву, то не обязательно, чтобы последовавшая реакция протекала в строгом соответствии с теоретическими уравнениями. Нужно иметь в виду, что, хотя в некоторой части смеси реакция и будет проходить согласно расчетам, зато в другой части смеси реакция может пойти совершенно иным путем, и таким образом полученный в результате продукт будет представлять собой более сложную смесь, чем было определено путем вычислений. Насколько близко к теоретическим расчетам будет протекать реакция, зависит от различных условий и возможных продуктов реакции.

Так например, в простой смеси



реакция может произойти в согласии с теоретическими расчетами, в случае же более сложной смеси, например смеси светильного газа с воздухом, побочные реакции будут протекать независимо от главных, если, например, окись углерода будет образовываться из углеводорода (см. также «Сероуглерод» (CS₂)).

Теоретический расчет состава взрывчатых смесей и продуктов, получающихся в результате их реакции, весьма полезен, так как протекающие в действительности реакции близки к теоретически устанавливаемым и возможные отклонения не представляют особых помех для технических расчетов.

Границы взрыва

В применении к подобного рода смесям пользуются термином «граница взрыва» или «граница взрывчатой смеси», что не совсем правильно. Следует пользоваться термином «пределы воспламеняемости», так как имеются в виду предельные величины, характеризующие состав смеси и дающие возможность пламени распространяться по

смеси. В смеси, близкой к предельной, произойдет не взрыв, а скорее медленно протекающее воспламенение смеси. Границы, в которых может иметь место действительная детонация, несколько уже. При составе смеси, лежащем за пределами взрывчатости, могут произойти взрывы умеренной силы, а вне области этих последних — простое воспламенение. Трудно сказать, когда «воспламенение» становится «взрывом». Границей между ними можно назвать «вспышку».

Направление распространения пламени имеет влияние на предел, так как пламя будет распространяться скорее вверх, чем вниз.

Температура (точка) воспламенения

Температуры воспламенения воспламеняющихся смесей различны (см. «Температуры воспламенения горючих паров»). Для одной и той же смеси газов она меняется в зависимости от состава смеси, давления, размеров заключающего их пространства или сосуда и т. д. Поэтому установить для смеси определенную температуру воспламенения не представляется возможным.

Условия, при которых воспламеняются горючие газо-воздушные смеси, подобны условиям, управляющим воспламенением паро-воздушных смесей (и будут разобраны позднее).

Температура воспламенения большинства «постоянных» газов значительно выше, чем у более горючих паров. Высшей границы воспламеняемости на практике не существует.

Глава V

ГАЗЫ (продолжение)

Водород (H_2). Кислород (O_2).

Водород

Молекулярный вес 2,016; плотность 1,008. Водород таким образом весит всего около $\frac{1}{14}$ равного объема воздуха. Это легчайшее из всех известных веществ.

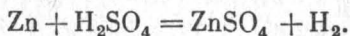
С в о й с т в а. Водород — газ без запаха, вкуса и цвета. Он горюч; при соединении с кислородом образует воду. Теоретический состав взрывчатой смеси таков: приблизительно 2 объема водорода и 5 объемов воздуха. Пределы воспламеняемости его в воздухе чрезвычайно широки (от 5 до 75% водорода). Температура воспламенения его в воздухе лежит между 580 и 600°.

Водород с трудом растворим в воде. Он очень трудно сжижается; его критическая температура очень низка (-242°); для достижения этой температуры требуется давление от 12 до 13 атм. Точка кипения жидкого водорода -252° .

Водород играет чрезвычайно крупную роль и с точки зрения пожарной опасности, так как вместе с окисью углерода входит в состав большинства употребляемых на топливо газов и так как в чистом виде применяется в очень многих промышленных операциях. Практически он оказывается одним из важнейших газов и применяется в самых разнообразных условиях.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Водород может быть получен посредством многих и различных реакций.

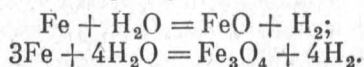
1. Действием металлов на кислоты. Соляная кислота или разведенная серная кислота применяются наиболее часто; в лабораторных условиях водород получается при действии цинка на серную кислоту:



Ввиду дороговизны этого способа он применяется лишь для получения малых количеств водорода. При добывании водорода в промышленном масштабе используют железо, как металл, действующий на разведенную серную кислоту, или же применяется реакция восстановления (раскисления) определенных органических соединений.

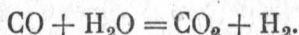
2. Действием воды или пара на металлы. При употреблении щелочных металлов реакция будет происходить при обычной темпе-

ратуре. В случае магния, например, реакция идет при температуре 100° и выше, алюминий же и железо требуют значительно более высокой температуры. При употреблении железа, для начала реакции требуется 400°, а для ускорения ее 500°. Реакция — экзотермическая. Эта реакция применяется при получении водорода для промышленных целей. Пар пропускается над раскаленным докрасна железом, причем образуются водород и окислы железа. Окислы восстанавливаются обратно до металла пропусканием над ними (когда они нагреты) водяного или генераторного газа:

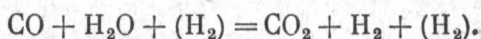


Реакция обратима и всегда остается некоторое количество свободного пара и водорода.

3. Из водяного газа (с применением катализаторов). Если окись углерода и пар пропустить через нагретый катализатор, имеет место реакция:



На практике применяется водяной газ:

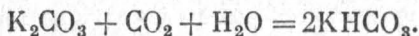


Реакция экзотермическая и способна поднять температуру катализатора до нужной степени (450—500°).

Окись углерода удаляется под давлением путем промывки водой; получается вновь из промывных вод при понижении давления. Этот газ представляет собой побочный продукт процесса и служит одним из источников получения двуокиси углерода (углекислоты).

Описанный процесс широко применяется для получения водорода, потребного для синтеза аммиака.

Райдил¹ утверждает, что может быть применен углекислый калий (поташ):



Путем нагревания бикарбоната до 100° получается обычный карбонат.

4. Путем электролиза. Получение водорода по этому методу основано на всем знакомом явлении электролиза воды, а еще лучше разбавленного раствора серной кислоты. Водород может получаться также как побочный продукт в ряде производств, например при получении хлора из соляного рассола (см. «Хлор»). Получается он также при электролизе едкого натра для получения металлического натрия. В этом случае кислород и водород получают в эквимолекулярных пропорциях — водород с натрием на катоде, а кислород — на аноде.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. Пожарная опасность обусловлена воспламеняемостью газа и обширностью пределов воспламе-

¹ Е. К. Rideal, «Journal of the Society of Chemical Industry», 1921, XI, 10.

няемости водородно-воздушных смесей. Благодаря отсутствию запаха утечка газа может быть не ощутима. В частности очень важно, чтобы во всех установках, вырабатывающих и потребляющих газ, были приняты все меры предосторожности против утечки. Принять меры следует не только против утечки наружу, но и против утечки внутрь. При пуске установки, потребляющей водород, важно обеспечить полное вытеснение воздуха, прежде чем начнется накопление водорода.

Водород опасен в соединении с хлором (см. «Хлор»).

Водород, горящий в кислороде, образует чрезвычайно горячее пламя (2840°). Там, где нужно получить высокую температуру, иногда применяются кислородно-водородные горелки, хотя теперь более применяются кислородно-ацетиленовые (автогенные) смеси, так как эти смеси дают возможность достигнуть чрезвычайно высоких температур. При совместном употреблении водорода и кислорода для этих целей чрезвычайно важно следить за тем, чтобы газы не получили возможности смешаться прежде поступления в специальную смесительную камеру или в горелку.

Пределы воспламеняемости водорода и кислорода лежат между 5 и 91% водорода. Сравнительно ничтожная смесь газа с другим будет представлять или взрывчатую, или воспламеняющуюся смесь.

Хотя температура воспламенения водорода и не низка, но даже малое пламя или искра от трения произведут воспламенение (ср. «Метан»). Взрывная волна в водородно-кислородной смеси распространяется чрезвычайно быстро. Максимальная скорость достигается не для теоретических смесей, а для тех, где имеется избыток водорода. Это нарастание скорости обуславливается низкой плотностью водорода, допускающей быстрое распространение волн. Взрывы кислородно-водородных смесей более разрушительны, чем взрывы большинства других газов.

Водород входит в качестве составной части во многие промышленные газы. Так например, в светильном газе, водород составляет 50% объемных, а в доменном газе — несколько более. В «идеальном» водяном газе он составляет теоретически половину объема (на практике от 48 до 52%). В различного рода генераторных газах (с парами, добавленными к струе воздуха) содержание его колеблется от 10 до 30%.

Среди способов использования чистого газа в промышленности (помимо использования его в виде топлива) следует отметить применение его при синтезе аммиака; для получения твердых жиров (гидрогенизация) при производстве маргарина.

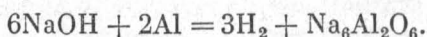
Водород входит в состав газов, применяемых для выработки метанола и синтетических углеводов. Большие количества его идут для наполнения дирижаблей, ввиду недостаточности количества гелия, потребного для полного удовлетворения нужд дирижаблестроения.

Водород может быть источником опасности благодаря своему случайному образованию. Например, металлические кислоты, про-

литые из треснувших и разбитых бутылок, могут вступить в контакт с железными или стальными предметами.

Водород и кислород получают в определенных теоретических соотношениях, когда обыкновенный свинцовый аккумулятор заряжен сверх своей емкости. В этом случае электролизу подвергается разведенная серная кислота. Практически газообразование (в определенных размерах) начинается до того, как будет произведена полная зарядка. Поэтому очень важно обеспечить помещения, где содержатся батареи, хорошей вентиляцией и следить за принятием мер против возможности коротких замыканий, искрообразования и применения открытого огня. Перерасход электричества при зарядке аккумуляторов создает опасность зарядки аккумуляторов сверх нормы и короткого замыкания в результате порчи аккумуляторов.

Некоторые металлы освобождают водород из едких щелочных растворов. Чаще всего применяется алюминий, — получают водород и алюминат натрия:



Алюминий таким образом освобождает водород и из кислот и из едких щелочей.

Водород не ядовит и не раздражает органов дыхания, но воздух, содержащий выше определенного процента этого газа, непригоден для дыхания.

Продукты горения, представляющие водяные пары, безвредны. В случае пожара пары, попадая на нагретые железные предметы, будут вызывать образование водорода.

Если пары водорода пропускать через вольтовую дугу, молекулы газа расщепляются на атомы. Несколько большая энергия требуется для расщепления молекул; большое количество тепла требуется для обратного соединения (рекомбинации) атомов. Это достигается путем ударов потока атомов газа о какую-либо поверхность. Количество освобожденной теплоты составляет 98 000 калорий на 2 грамма водорода. Этот процесс чрезвычайно важен при сварке легко окисляющихся металлов, так как необходимо несильное горение водорода. Удары потока атомов газа о металл и связанное с этим восстановление молекул достаточны для того, чтобы вызвать плавление.

Электролитический способ получения водорода посредством пропускания электричества сквозь влажную массу вызывал порчу изоляции. При наличии растворимых щелочных солей, металл, отлагающийся на отрицательном электроде, вступал в реакцию с водой, образуя водород. Взрывы, казавшиеся ранее необъяснимыми, происходили именно по этим причинам.

Если для того или иного процесса требуется водород в больших количествах, он может быть получен на месте одним из указанных способов. Если водород требуется в сравнительно малых количествах, он может быть доставлен в сжатом виде в цилиндрах (120 атм.). Обращение с такими цилиндрами требует осторожности. Если в подобных же цилиндрах содержится кислород, то следует принять меры предосторожности против того, чтобы не спутать водородные

цилиндры с кислородными. Несчастные случаи при наполнении частично освобожденных цилиндров с одним газом другим газом, происходили именно вследствие образования в этих цилиндрах взрывчатой смеси. Для устранения этой опасности применяется различная маркировка цилиндров. Применение различной нарезки соединений этих цилиндров также может служить одной из мер предосторожности.

Пожарные опасности в отношении водорода обусловлены:

- 1) широкими пределами воспламеняемости его с кислородом или воздухом;
- 2) отсутствием ощутительных признаков (цвета, вкуса и запаха), не позволяющих обнаружить утечку;
- 3) возможностью воспламенения смеси водорода с воздухом от самого малого пламени или искры, получающейся от трения;
- 4) разрушительным действием его взрывов;
- 5) обширным применением его в больших количествах;
- 6) возможностью случайного его получения при различных реакциях: при действии металлов на кислоты, пара или воды на определенные металлы и некоторых металлов на щелочи.

Кислород

Атомный вес 16, молекулярный вес 32, плотность 16. Газ немного тяжелее воздуха.

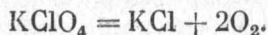
С в о й с т в а. Кислород — газ без вкуса, цвета и запаха. Способствует горению всех обычных «горючих» веществ. Под «горением» в обычном понимании этого слова понимается соединение вещества с кислородом при одновременном выделении теплоты и света. Следовательно, сам кислород «не горюч». Кислород слабо растворяется в воде; такой растворенный в воде кислород необходим для жизни рыб.

Кислород распространен чрезвычайно широко и входит составною частью почти во все сложные вещества. В виде различных соединений он составляет почти половинную долю земных пород (по весу), восемь девятых воды земного шара и почти одну пятую объема (точнее, почти 21%) атмосферы, где он находится в свободном состоянии. Воздух, таким образом, представляет не соединение, а смесь газов.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. В лаборатории кислород может быть получен путем нагревания солей (хлоратов и нитратов) калия и натрия. Обычно применяется хлорноватокислый калий. Хлорноватокислый калий разлагается на хлорнокислый калий, хлористый калий и кислород. Двуокись (так называемая «перекись») марганца добавляется как катализатор:

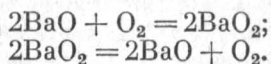


При дальнейшем нагревании хлорнокислый калий разлагается на хлористый калий и кислород:



Ввиду того что кислород в свободном состоянии имеется в очень большом количестве в атмосфере, промышленные процессы получения его основаны на отделении его от прочих составных частей атмосферы.

Способ получения его химическим путем известен под названием «способа Брина». Если окись бария нагреть до определенной температуры и пропустить через нее воздух под известным давлением, молекула окиси возьмет дополнительный атом кислорода для образования перекиси. Если теперь давление уменьшить, то перекись бария отдает этот «добавочный атом» кислорода и снова получается окись бария:



Большую часть кислорода, идущего для промышленных целей, получают из жидкого воздуха. Жидкий кислород и азот кипят при различных температурах, и поэтому газы могут быть отделены друг от друга фракционированной перегонкой. Так как для производства синтетического аммиака требуются громадные количества азота, а при получении 4 объемов азота получается 1 объем кислорода, то последний может получаться и как побочный продукт в этом производстве.

Пожарная опасность. С увеличением наличия кислорода возрастает и опасность пожара, так как в связи с увеличением процентного отношения кислорода в воздухе горение протекает гораздо быстрее и температура пламени возрастает. Ряд веществ, не горящих в воздухе, горит в кислороде. Примером может служить железная проволока. Что это так, убедиться очень легко. Вещество, горящее в кислороде, получает в единицу времени вдесятеро большее количество молекул газа, чем в воздухе. Более того, поскольку не требуется нагревать нейтральный азот, температура пламени возрастает. С другой стороны, если при горении вещества в кислороде поддерживать размеры пламени такие же, как и при горении вещества в воздухе, то все же в первом случае в единицу времени будет расходоваться горючего больше и температура будет выше.

Температура воспламенения веществ в кислороде ниже, чем в воздухе, и пределы воспламеняемости смесей горючих паров и газов в кислороде, как правило, шире, чем для тех же самых паров и газов в воздухе.

Кислород, потребный для промышленности, обычно хранится в стальных цилиндрах под давлением 100—120 атм. Значительное количество кислорода применяется в металлопромышленности для резки и сварки посредством кислородно-водородного или кислородно-ацетиленового пламени. Пожарная опасность, возникающая при хранении таких цилиндров, обусловлена обычно возможностями взрыва от повышения температуры¹ при пожаре и действием освободившегося при этом из цилиндра газа.

¹ Кислородные цилиндры должны выдерживать испытание на давление в 224 атм.

Сжатый кислород чрезвычайно опасен при наличии масел, жиров, углеродистых материалов, а также фосфора и ацетилена. Во всех этих случаях возгорание может происходить самопроизвольно. В установках по сжатию и сжижению кислорода не должна применяться смазка маслами.

Жидкий кислород, как и сжатый газ, чрезвычайно опасен при наличии окисляющихся веществ.

Кислород может освободиться из солей, если загорится здание, в котором хранились хлораты или нитраты щелочных металлов, и смешаться с окислами азота при наличии нитратов других металлов. Он будет выделяться, если серная кислота войдет в соприкосновение с солями марганцевой кислоты, двуххромокислыми солями, солями борной кислоты и перекисями.

Если вода войдет в химический контакт с перекисью натрия, произойдет выделение кислорода.

Критическая температура кислорода — -118° ; для сжижения кислорода требуется давление в 49,3 атм. Он кипит при более высокой температуре (-182°), чем жидкий азот; благодаря этому при отделении его от азота посредством дробной перегонки азот отгоняется первым. Жидкий кислород является составной частью многих взрывчатых соединений. Жидкость наливается в патрон (гильзу), содержащий окисляющийся материал (например древесную муку) и смесь взрывается от детонации.

Жидкий кислород сохраняется в баллонах с двойными стенками, образующими между собой вакуум. Баллоны обычно серебрятся снаружи для возможно большего понижения теплопроводности.

Жидкий кислород чрезвычайно опасен в соприкосновении с органическими материалами и ради предосторожности последние должны быть удалены. Это в частности можно отнести к маслам и жирам, которые при соприкосновении с жидким кислородом склонны к самовозгоранию, обладающему интенсивностью взрыва. То же самое можно сказать и про ацетилен, если он придет в соприкосновение с жидким кислородом. Известны случаи взрывов, когда на одном и том же предприятии производились жидкий кислород и карбид кальция; взрывы происходили в результате того, что незначительное количество ацетилена, попавшее в окружающую атмосферу, проникало вместе с воздухом в сжижающую установку и там вместе с воздухом подвергалось сжижению. Во избежание этой опасности необходимо подавать воздух по трубам от источника, значительно удаленного от предприятия.

Исследование показало¹, что при нагревании масел до $240-300^{\circ}$, при наличии кислорода, образовывался ацетилен. Нагрев кислородного компрессора, имеющего масляную смазку, может таким образом повести к образованию этого газа, следствием чего будет взрыв в компрессоре или в сжиженном газе, и это может быть причиной взрывов, которые предположительно могут быть отнесены за счет самовозгорания масла в кислороде.

¹ E. Fyleman, «Journ. of the Soc. of Chemical Industry», 1923, XIII, 37T.

Взрывы ацетилена или жидкого сжатого кислорода могут быть обусловлены образованием диацетилена ($\text{CH} : \text{CC} : \text{CH}$) вместе с ацетиленом.

Та же самая опасность может возникнуть и при наличии жидкого или сжатого воздуха, хотя взрыв будет не столь силен, как при наличии кислорода.

Во избежание повышения температуры воздушные компрессоры высокого давления должны иметь охлаждение.

Древесный уголь при соприкосновении с жидким кислородом поглощает его; температура при этом повышается с такой быстротой, что возникшее горение развивается с силой взрыва. Поскольку древесный уголь применяется в вакуум-камерах баллонов с жидким кислородом, этот факт не может быть оставлен без внимания, так как утечка сквозь мелкие трещины кислородных вместилищ вызывает возрастание этой опасности.

Глава VI

ГАЗЫ (продолжение)

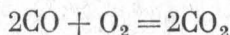
Оксись углерода (CO). Водяной газ. Углекислота (CO₂).

Оксись углерода

Молекулярный вес 28, плотность 14; окись углерода таким образом немного легче воздуха.

С в о й с т в а. Окись углерода — бесцветный и совершенно не имеющий запаха газ. Сжижается она не легко, ее критическая температура —139°. Она легко воспламеняется, температура ее воспламенения в воздухе лежит между 640 и 700°.

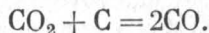
Из уравнения



можно видеть, что идеальная, взрывчатая смесь газа с воздухом содержит 29,5% окиси углерода. Пределы воспламеняемости весьма широки и простираются от 12 до 75% к воздуху.

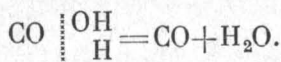
С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Хотя окись углерода является одним из наиболее широко применяемых горючих газов и входит как одна из составных частей почти во все употребляемые для топлива газы, в чистом виде она не имеет широкого распространения.

В больших количествах ее легко можно получить, пропуская углекислоту над раскаленным докрасна углем — в виде кокса или антрацита:

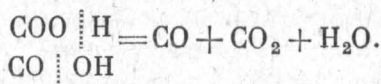


Реакция обратима; определенное количество углекислоты, имеющейся в продукте реакции, удаляется при помощи едких щелочей (поглощение) или растворяя ее в воде под давлением (двуокись хорошо растворима, а окись — лишь слегка), или сжижая излишек CO₂.

В лаборатории окись углерода может быть легко получена путем нагревания муравьиной кислоты с серной кислотой. Серная кислота присоединяет воду и разложение происходит по схеме:



Можно также применить щавелевую кислоту, тогда выделяются и окись и двуокись; CO_2 поглощается едкими щелочами:

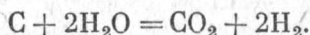


Водяной газ

Если над раскаленным докрасна углем пропустить водяной пар, то образуется смесь окиси углерода и водорода:



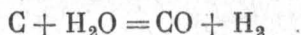
Смесь известна под названием «идеального» синего водяного газа. Обычно в промышленности получение газа, содержащего некоторое количество углекислоты, происходит соответственно уравнению:



Эта реакция происходит при более низкой температуре. Обыкновенный промышленный водяной газ содержит около 90% «идеального» газа.

В генераторе водяного газа (прерывного действия) уголь, например, кокс, доводится до нужной температуры при помощи воздушного дутья; часть угля сгорает в CO и CO_2 и теряется. Затем пар пропускается через генератор, где происходит реакция образования водяного газа. Эта реакция эндотермическая. Температура постепенно падает, и в газе начинает появляться углекислота. Тогда пар удаляется, и вновь пропускается воздух.

Легко показать, что реакция



— эндотермична.

Определяя, например, в килограммах молекулярный вес веществ, участвовавших в реакции, имеем:

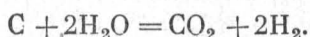
12 кг углерода + 18 кг воды = 28 кг окиси углерода + 2 кг водорода.

Калорийность окиси углерода 4 400 B. Th. U. (1108,8 б. калорий) на фунт. Отсюда 28 фунтов дадут 123 200 B. Th. U.; калорийность 1 фунта водорода 62 500; чистая калорийность (т. е. за вычетом скрытой теплоты пара, см. стр. 16) 53 800. Таким образом 2 фунта водорода дадут 107 600 (чистых) B. Th. U. (27 115,2 б. калорий).

Двенадцать фунтов углерода при обращении в водяной газ дадут 248 200 или вернее 230 800 B. Th. U. (58 161,6 б. калорий) чистых.

При полном сжигании углерода в CO_2 , т. е. до степени отдачи максимума теплоты, получается 14 650 B. Th. U. (3691,8 б. калорий) на фунт. Следовательно, сожженные таким образом 12 фунтов выделяют 175 800 B. Th. U. (44 301,6 б. калорий). Наш водяной газ, следовательно, обладает большей калорийностью, чем углерод, послуживший исходным материалом для его добывания. Эта теплота является результатом развития реакции.

На современных предприятиях, вырабатывающих водяной газ, обычно не практикуется получение теплоты от внешнего источника, хотя бы установки и были построены с расчетом работать по этому принципу. Практически во время «пробега» или периода, когда пар пропускается через нагретый докрасна уголь, температура постепенно падает, пока не будет достигнута температура, при которой в газе начнет появляться наибольшее количество CO_2 :



Пар выключается, вместо этого продувается воздух, и углерод сжигается до окиси или двуокиси. Обе последующие реакции экзотермичны, и температура поднимается. Когда она достигнет желаемой точки, продувание воздуха снова прекращают и опять пропускают пар.

При сгорании в окись углерода углерод дает 4 400 B. Th. U.¹ (1 108,8 б. калорий) на фунт, а при сгорании в уголекислоту 14 650 B. Th. U. (3 691,8 б. калорий) на фунт.

При сгорании в окись расходуется большее количество углерода, чем при сгорании в уголекислоту (если желают получить одно и то же количество теплоты).

Поэтому, несмотря на то, что генераторный газ ($2\text{CO} + 4\text{N}_2$) и можно было бы применить в качестве топлива для котлов, все же здесь будут бесполезные потери и процесс окажется неэкономичным. Поэтому установки, производящие водяной газ, устроены таким образом, что углерод сгорает в уголекислоту в течение периода «дутья». В промышленного типа установках невозможно сжечь весь углерод в двуокись, некоторое количество окиси образуется всегда, но можно достигнуть снижения до минимума получения окиси путем правильного расположения слоев топлива и т. д. Практически такая система дает возможность получить приблизительно 70 000 куб. футов (1981 м^3) водяного газа на тонну кокса.

Если генератор водяного газа будет нагрет до такой степени, что температура слоя топлива не будет падать ниже 1000° , то процесс получения водяного газа будет продолжительным. Такие установки построены, хотя проектирование и постройка их не легки.

Если температура падает ниже 1000° , реакция



начинается; ниже 900° образуется определенное количество уголекислоты. В процессе прерывного типа «пробег» останавливается, когда температура падает приблизительно до 1000° , но 2—3% CO_2 всегда присутствуют в водяном газе. Совершенная теоретически работа невозможна.

«Голубой» водяной газ зачастую обогащается светильным газом, образующимся, когда необработанная нефть впрыскивается в горя-

¹ Эти цифры не следует смешивать с данными для сгорания CO в CO_2 . 1 кг окиси углерода содержит $12\frac{1}{28}$ кг углерода. Углерод при полном сгорании даст одинаковое количество теплоты, независимо от того, будет ли он непосредственно сожжен в CO_2 или в два приема (т. е. через CO).

чий генератор. Благодаря «крякингу» нефть превращается в постоянные газы, большей частью углеводороды, одновременно образуется и некоторое количество углерода.

Обогащенный таким образом водяной газ называется «карбюрированным водяным газом».

При разборе действия кислорода (или воздуха) на углерод мы должны отметить следующие реакции:

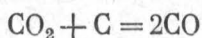
- | | |
|----|--------------------|
| 1. | $C + O_2 = CO_2$; |
| 2. | $2C + O_2 = 2CO$; |
| 3. | $CO_2 + C = 2CO$. |

Реакция (3) однако обратима и может иметь место и такой процесс:



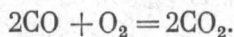
При высоких температурах диссоциация невелика; свыше 900° образуется небольшое количество CO_2 . По этой причине невозможно получить чистую окись углерода простым пропусканием ограниченного количества кислорода над раскаленным докрасна углем; некоторое количество окиси обратится в двуокись (углекислоту) и углерод.

Много спорили о том, что на самом деле происходит, когда воздух или кислород пропускается над раскаленным докрасна углем в коксовой или антрацитовый печи. Прежде думали, что углерод сначала окисляется в углекислоту, а затем уже превращается в окись углерода. Теперь такая точка зрения считается неверной. В настоящее время известно, что оба окисла образуются (в различных количествах) прямо из углерода. Реакция



также имеет место.

Эта реакция, как мы видели, обратима, но при высокой температуре она протекает, главным образом, в направлении образования CO . В то же самое время определенное количество кислорода воздуха (в частности, когда огонь уменьшается) не вступает в реакцию с углеродом, но соединяется с некоторым количеством окиси:



Получаемые в такой печи газообразные продукты таковы:

1. CO от прямого окисления углерода и раскисления CO_2 углеродом.

2. CO_2 от прямого окисления углерода и окисления части CO кислородом воздуха, избежавшим контакта с углеродом и обратной восстановительной реакции.

В закрытой печи поэтому невозможно предохранить несгоревшую CO тем более, что вторичный воздух поступает над слоем топлива, а присутствие части окиси в теряющихся газах не будет служить обязательным признаком того, что печь, не имея вторичного воздуха,

не горит должным образом. Отсюда важно принятие мер против допуска утечки газа в атмосферу помещения.

В случае открытого коксового огня, СО сгорает в CO_2 над топливом голубым пламенем.

Опасности, представляемые окисью углерода. Окись углерода — сильно ядовитый газ, и практически случаи, неверно называемые «удушением» от газов — каменноугольных, коксовых и антрацитовых печей, на самом деле являются случаями отравления окисью углерода. Как было уже отмечено, всякая печь или огонь дает в малых количествах окись углерода даже при правильном горении, и даже весьма малая концентрация этого газа способна сделать атмосферу крайне ядовитой. Его отравляющее действие обусловлено тем, что он образует с красным веществом крови соединение, известное под названием карбоксигемоглобина, в результате чего кровь не может «забирать» кислород из легких. Пребывание в атмосфере, содержащей не более чем 0,07—0,12% газа, даже в течение короткого промежутка времени, не более получаса, делает четверть всего количества красных кровяных шариков неспособными выполнять свою функцию¹. Вдыхание чистого газа вызывает немедленно потерю сознания.

Гендерсон и Хаггард² нашли, что 45-минутное пребывание в атмосфере с концентрацией окиси углерода 1 часть на 2 500 безопасно. В конце этого периода количество СО, поглощенной кровью, достигнет 20% насыщения. Этими исследователями разработана для пользования таблица, в основу которой положено время пребывания (в часах), умноженное на концентрацию СО — в долях по расчету на десять тысяч. Теперь это принято за стандарт и может быть сведено в следующую таблицу:

при содержании газа:

- 3 части на 10 000 — незаметное физиологическое действие,
- 6 частей — заметное действие,
- 9 частей — головная боль и тошнота,
- 15 частей — опасно для жизни.

Пребывание же, длящееся 30 мин., в атмосфере с концентрацией газа 30 частей на 10 000, или около 1 на 330, может повести к роковым последствиям.

В случае с несмертельным исходом действие СО устраняется значительно быстрее, чем от других более ядовитых веществ. Если пострадавшего вынести на свежий воздух, действие отравления, как правило, исчезает быстро. Тем не менее смертельный исход может наступить и через 24 часа после пребывания в такой атмосфере, даже если во время самого пребывания не было никаких особых симптомов. Симптомы при обнаружении несмертельных случаев зачастую

¹ A. W. Blyth, Poisons, their effect and detection.

² Y. Henderson and H. W. Haggard, «Journ. of Ind. and Eng. Chemistry», 1922, XIV, 229.

напоминают симптомы отравления алкоголем. Это было ярко заметно в одном случае, происходившем под наблюдением автора.

Ядовитая природа газа является весьма серьезным препятствием во время работы при тушении возникшего пожара. Будучи без запаха, он ничем не обнаруживает своего присутствия. Проектирование респираторов для предохранения от газа представляет большие затруднения, так как известно очень мало поглотителей этого газа. Предложено несколько остроумных способов преодоления этих трудностей путем превращения этого газа в уголекислоту, которая безопасна, за исключением случаев большой концентрации.

Одним из методов обнаружения присутствия окиси углерода является применение в виде заряда для респиратора пемзовых гранул (зерен), смоченных раствором ангидрида иодноватой кислоты в дымящей серной кислоте. Окись окисляется в двуокись, и выделяется иод. Когда пропорция проникшей в респиратор окиси углерода достигает 1 на 1 000, выделившееся в виде паров количество иода будет достаточным, чтобы оказать очень легкое, но ощутимое действие на глаза и нос носящего противогаз и последний этим самым предупреждается о том, что он находится в опасной атмосфере. Количество выделенного таким образом иода не представляет опасности. Количество проникающей в респиратор окиси углерода достигает 1 части на 2 000 частей воздуха, что тоже неопасно.

В респираторе другого типа окись в присутствии катализатора окисляется в двуокись. В качестве катализатора применяются смеси окислов металлов, двуокись (перекись) марганца, окись серебра, окись меди, окись кобальта. Поскольку эти катализаторы не действуют при наличии влаги, водяные пары должны быть заблаговременно удалены прослойкой хлористого кальция.

Респиратор этот обычно принято соединять с респиратором иодного типа; воздух при этом проходит сначала через катализатор, а затем через раствор ангидрида иодноватой кислоты в серной кислоте, который позволяет обнаружить опасность и тем самым предупредить о необходимости очистки респиратора от продуктов действия окиси углерода¹.

Респиратор может быть применяем для концентраций окиси углерода 1 на 100, а в некоторых случаях даже и для больших.

Окись углерода можно найти:

1. В газах, выделяемых при горении всех углеродистых материалов.

2. В качестве составной части в %:

светильного газа	8—15
водяного газа	45
доменного газа	12
газа Монда	11—12
генераторного газа (получ. посред- ством пара)	18—20
генераторного газа (без пара) . . .	30

¹ L. Levy and D. W. West, «Journ. of the Soc. of Chem. Industry», 1921, XI, 236.

Выше приведено нормальное процентное содержание.

3. В выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания.

4. В газах, получающихся в результате взрыва паров углеводородов и других углеродных соединений и воздуха. (В этих условиях углерод никогда практически полностью не окисляется в углекислоту. Это и является причиной сильной ядовитости газов, получающихся в угольных копях после взрыва газа или пыли).

5. В газообразном топливе, получаемом из угля, кокса, антрацита или дерева.

6. Она образуется при действии серной кислоты на щавелевую или муравьиную кислоту или их соли и на соль железосинеродистой кислоты.

7. Она применяется при получении никеля посредством «карбонил»-процесса.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь . Ввиду того что газ очень редко можно встретить в чистом виде, пожарную опасность представляют главным образом те отдельные газовые смеси, в которые он входит в качестве компонента. Взрывы, происходящие в результате утечки воздуха в генераторы или печи, где он (в смеси с азотом) производится, весьма распространены. Утечки генераторного (или водяного) газа опасны благодаря отсутствию запаха у них. Пределы взрывчатости чистого газа в воздухе чрезвычайно широки, а так как пределы взрывчатости водорода также широки, то хранение водяного газа и обращение с ним очень опасны.

Двуокись углерода (углекислота)

Молекулярный вес 44, плотность 22, критическая температура 31,1.

С в о й с т в а . Двуокись углерода — бесцветный и почти лишенный запаха газ. Она почти в полтора раза плотнее воздуха. Она не горюча и более высокие соединения углерода с кислородом неизвестны. Она не поддерживает горения за исключением случаев со щелочными и щелочноземельными металлами.

И с т о ч н и к и . Двуокись углерода находится в природе в свободном состоянии. Количество ее в атмосфере достигает 0,03%. Находящаяся в атмосфере двуокись углерода является источником всей растительной и животной жизни на земле. Под действием солнечного света зеленое вещество растений, поглощая углекислоту и воду, вырабатывает органические вещества (сахары), из которых образуется большинство встречающихся в природе органических веществ. Поэтому она является источником углерода и во всяком топливе. Поглощение углекислоты и выработка из нее органических веществ — процессы эндотермические, необходимый запас энергии доставляется солнечным теплом и светом.

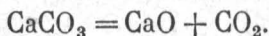
Углекислота является продуктом дыхания растений и животных; окисление соединений углерода дает тепловую энергию, необходимую для обмена веществ. Поглощаемая животными и растениями углекислота снова возвращается в атмосферу.

Многие минеральные воды содержат в себе углекислоту, растворенную под давлением; при атмосферном давлении происходит выделение газа из этих вод. Все встречающиеся в природе воды содержат ее в растворенном виде (включая и морскую воду). Ее растворимость в воде при давлении, равном атмосферному, — 1,8 объема при 0°; при повышении давления растворимость соответственно возрастает.

В громадных количествах углекислота выделяется из вулканов. Она же является одним из продуктов гниения растительных и животных веществ.

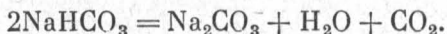
Таким образом из всех этих источников она возвращается в атмосферу. В природе все время наблюдается круговорот углекислоты, происходящий между воздухом, живым веществом и водой.

Углекислота легко может быть получена. При нагревании углекислых соединений (щелочных) они распадаются, выделяется газ и остается окисел. В огромных количествах она получается при обжиге известняка:



Обычно она рассеивается в пространстве, но если применить печь соответствующей конструкции, она может быть при желании собрана.

Углекислота может быть получена также при нагревании бикарбонатов (двууглекислых солей); газ в этом случае выделяется при более низкой температуре, чем при нагревании карбонатов (углекислых солей):



Эта реакция имеет применение в сухих порошковых огнетушителях.

Углекислота получается при горении всех органических веществ. Это, так сказать, окончательный продукт полного сгорания углерода в этих веществах.

В промышленности она получается путем сжигания кокса с достаточным количеством воздуха, — получается смесь углекислоты и азота. Присутствуют однако и другие газы, так например, небольшое количество сернистого газа (двуокиси серы), которые поглощаются различными реагентами. Для некоторых целей такая смесь углекислоты и азота может употребляться без разделения газов, но, если нужно получить газ в чистом виде, он может быть отделен от азота и небольших количеств кислорода — путем охлаждения и сжатия, когда углекислота сжимается, или промыванием водой под давлением. Этим путем можно удалить и окись углерода, всегда получающуюся при таком способе производства.

Углекислота получается в больших количествах при спиртовом брожении сахара, в качестве побочного продукта, при пивоварении и промышленной перегонке. Эти виды промышленности в свою очередь являются важными промышленными источниками газа.

Как было упомянуто ранее (см. «Водород»), она получается, как побочный продукт, при производстве синтетического аммиака.

Углекислота легко сжимается при 0°. Необходимое давление — 35 атм. Жидкость обычно рассылается в цилиндрах, куда она нагне-

тается под давлением. Имеет в промышленных целях обращение и в твердом виде. Твердая углекислота получается при пропускании жидкости из цилиндра сквозь пористое катаное полотнище. Происходящее при этом падение температуры является причиной сгущения части углекислоты в снегообразную массу.

Жидкая углекислота имеет применение в некоторых рефрижераторах. Фабрики газированных вод получают ее обычно из цилиндров, что представляет большие удобства. Во многих видах промышленности, например в производстве чистых реактивов, она также находит себе применение.

Чрезвычайно важно применение жидкой углекислоты для пожаротушения.

Отравляющее действие. Углекислота не очень ядовита. В закрытом помещении, где она выделилась в результате дыхания, можно выдерживать ее до 5%-ной концентрации (по отношению к воздуху). Фредерик ¹ доказал, что вредное действие углекислоты в данном случае обусловлено ею самой; при удалении же ее, по мере ее образования, не замечалось никаких болезненных проявлений, несмотря на уменьшение количества кислорода. В случае же добавления ее к чистому воздуху можно выдерживать и большую концентрацию. В атмосфере с высокой концентрацией газа требуется большая осторожность, ибо несчастные случаи имели место при неосторожном входе в бродильни пивоваренных заводов, в силосные башни, корабельные трюмы, груженные растительными веществами, и т. д.

Углекислота хорошо поглощается едкими щелочами:



или смесью каустической соды с негашеной известью.

Это свойство используется в пневмометрических аппаратах.

Пожарная опасность. Углекислота не представляет большой опасности в пожарном отношении. Однако хранение жидкой углекислоты все же связано с опасностью. Подобно другим сжиженным газам, она сильно расширяется при повышении температуры. Поэтому, если цилиндр (баллон) наполнен жидкостью, то давление возрастет и превысит первоначальное давление жидкости, прежде чем будет достигнута критическая температура ².

Критическая температура (31,1°) достаточно низка и легко достижима в производственных условиях. При этой температуре жидкость будет переходить в газ. Хотя вблизи критической температуры газ не подчиняется законам Бойля и Шарля, все же давление в цилиндре с повышением температуры сильно растет.

Цилиндры с сжиженным газом предохраняются от этой опасности регулировкой, основанной на учете так называемого «коэффициента

¹ R. C. Frederick, Ventilation Conditions.

² В отношении углекислоты опасность, проистекающая от этой причины, не так значительна, как с другими газами.

наполнения», дающего вес сжиженного газа (в фунтах) в объеме емкости цилиндра (в фунтах воды). Для CO_2 коэффициенты наполнения будут таковы: для умеренного пояса 0,75 и 0,667 для тропического климата ¹ (учащийся не должен впадать в ошибку, считая, что это отношение между объемом сжиженного газа и объемом цилиндра).

Эти коэффициенты дают гарантию того, что давление не поднимется слишком высоко против рассчитанной прочности цилиндров при нормальной температуре, но при высокой температуре (огонь) такой гарантии они уже не дают.

¹ 4-й отчет Комиссии по изучению газовых цилиндров (Fourth Report of the Gas Cylinders Research Committee).

Глава VII

ГАЗЫ (продолжение)

Азот (N_2). Благородные газы. Закись азота (N_2O). Окись азота (NO). Перекись азота (N_2O_4). Аммиак (NH_3).

Азот.

Молекулярный вес 28,02, плотность 14,01. Азот таким образом немного легче воздуха.

С в о й с т в а. Азот — газ без вкуса, цвета и запаха. Он не поддерживает горения и при обыкновенных условиях не соединяется с кислородом. В воде чрезвычайно мало растворим.

Азот составляет немного менее четырех пятых (по объему) атмосферы. Как элемент, это одно из наиболее инертных веществ, хотя он входит в состав бесчисленного количества соединений, очень многие из которых необходимы для жизни. В атмосфере он служит веществом, как бы разбавляющим кислород, и следовательно предупреждает слишком быстрое окисление тканей тела, происходящее в результате дыхания.

Азот выполняет и другую важную функцию, будучи резервом, из которого черпаются запасы соединений азота, столь необходимые для жизни растений и животных.

В природе азот связан частично благодаря бактериям, имеющимся в почве и корнях некоторых бобовых растений, и частично в форме азотной кислоты, образующейся в атмосфере вследствие электрических разрядов, например молнии, и вымываемой на землю дождем.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. В лаборатории азот может быть получен при нагревании азотистокислого аммония или кипячением раствора, в котором содержатся соли аммония и азотистокислый натрий. В промышленности, где он требуется в больших количествах для последующих соединений при производстве нитратов, солей аммония, азотной кислоты и цианамида, азот всегда получается из атмосферы. Может быть применен химический метод изоляции, который удаляются кислород, углекислота и другие вещества, но теперь азот получается фракционной перегонкой жидкого воздуха. Полученный из атмосферы по первому способу, азот всегда содержит аргон и редкие газы атмосферы — гелий, неон, ксенон и криптон, для которых неизвестно ни одного соединения и ни одной реакции.

Путем сжижения и, если нужно, путем последующей перегонки азот может быть освобожден от этих газов.

Чистый воздух содержит 78,1% по объему азота, 20,96% кислорода, 0,94% аргона и следы редких газов. В нормальном воздухе присутствуют в различных количествах углекислота и разные другие газы и водяные пары.

Азот соединяется с некоторыми элементами, главным образом с магнием, алюминием, кальцием и бором; когда они нагреты и газ пропускается над ними, образуются нитриды.

Под действием электрических разрядов высокого напряжения кислород и азот соединяются, образуя окислы азота. Этот процесс, известный под названием «дугового», широко применяется при промышленном производстве нитратов.

При высоком давлении и температуре азот и водород соединяются, образуя аммиак; этот процесс в настоящее время применяется в широких размерах для получения аммиака. Количество аммонийных солей, получаемых теперь посредством этого процесса, конкурирует, если не превышает количество аммонийных солей, добытых из угля и т. п., а с течением времени большая часть аммонийных соединений вероятно будет получаться из этого источника.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. Азот представляет малый интерес с точки зрения пожарной опасности. В чистом виде его можно найти лишь на заводах азотной промышленности. Азот разбавляет воздух и потому обладает способностью «утопить» и гасить огонь.

Критическая температура азота — 139° ; при этой температуре при сжижении азота требуется давление в 33 атм. Температура кипения его при давлении в 1 атм. равна -195° .

Т о к с и ч е с к о е д е й с т в и е. Азот не ядовит, но атмосфера, насыщенная им, негодна для дыхания ввиду отсутствия кислорода.

Благородные газы

К так называемым «благородным газам» принадлежат аргон, гелий, неон, ксенон и криптон. Это — химические элементы, соединения которых ни друг с другом, ни с другими элементами нам не известны, — а отсюда и термин «благородные» газы¹. Таким образом эти газы не имеют химического применения и, соответственно с этим, не угрожают пожаром или отравлением, хотя, подобно азоту, введение их в атмосферу в достаточном количестве делает воздух непригодным для дыхания вследствие разбавления кислорода.

Все они входят в состав атмосферы и образуют так называемые «редкие» газы ее, хотя по отношению к аргону этот термин в сущности не совсем применим.

Благородные газы не обладают ни цветом, ни запахом и представляют собой совершенно инертные газы; до последнего времени они имели очень малое техническое применение. В настоящее время из этого следует сделать некоторые весьма важные исключения.

У всех этих газов, в отличие от других распространенных простых газов, молекулы одноатомны.

¹ Недавно, впрочем, установлено, что соединения гелия («гелиды») могут быть получены.

А р г о н. Молекулярный вес 39,9, плотность 19,95.

Аргон (А) был открыт первым из «редких» газов. Количество его в атмосфере достигает примерно 0,94%. Несмотря на столь большое количество этого газа в атмосфере, лишь в 1894 г. Рэyleю и Рамзаю удалось доказать его присутствие в воздухе и отделить от других газов. Впрочем, приблизительно за 100 лет ранее Кэвендиш, получивший окислы азота путем пропускания искр в воздухе, обнаружил, что небольшой остаток «азота» не соединяется с кислородом. Настоячиво напрашивалась мысль, что имеется какой-то еще другой газ (или «воздух», как тогда выражались).

Позднейшими исследованиями было обнаружено, что азот, добытый химически (например, нагреванием азотистокислого аммония), имеет несколько меньшую плотность, чем полученный из воздуха, — это давало весьма веские доказательства присутствия в воздухе какого-то газа или газов.

Аргон может быть получен из чистого воздуха химическим путем; для этого воздух пропускают над сильно нагретой медью, чтобы таким образом удалить кислород, затем над нагретым магнием и, наконец, над нагретым металлическим кальцием. — для удаления азота. Остаток и будет аргоном с незначительным количеством других благородных газов. Гораздо легче он получается в качестве побочного продукта на предприятиях, производящих жидкий воздух, и на заводах азотной промышленности.

Главное применение аргона — это наполнение им баллонов электрических лампочек; его абсолютная химическая инертность и умеренная цена делают его чрезвычайно подходящим для этого.

Возможно, что в будущем он получит более широкое применение, например в качестве огнетушащего агента в тех случаях (например, при тушении «натриевых пожаров»), когда углекислота не может быть применена.

Аргон принадлежит к так называемым «постоянным» газам. Его температура кипения —186°, а критическая температура —117°. Эти цифры близки к соответствующим цифрам кислорода, так что разделение газов путем фракционной перегонки оказывается затруднительным, чем удорожается производство аргона.

Г е л и й. Молекулярный вес 3,96, атомный вес 3,96, плотность 1,98.

Количество гелия (He) в атмосфере достигает примерно 4 частей на 1 000 000. Его можно также найти в газах, выделяющихся из некоторых редких минералов. Если бы это было единственным источником получения гелия, то применение его с промышленными целями было бы слишком невыгодно. Но в начале нашего столетия присутствие его было обнаружено в газах, выделяемых из многих нефтяных скважин, и в настоящее время это наиболее распространенный источник газа (для технических целей). Он и теперь еще очень дорог, но цена не делает его все же неприменимым газом ввиду высокой технической ценности его; одним из видов применения его является наполнение им дирижаблей. Возможность применения газа для этой цели обусловлена его малой плотностью (его плотность равна

2, если плотность водорода принять за единицу); он лишь немного тяжелее водорода и во много раз легче воздуха. Его подъемная сила равна приблизительно 92% подъемной силы водорода. Хотя в этом отношении он и уступает водороду, зато этот его недостаток компенсируется другим чрезвычайно важным качеством: абсолютная невоспламеняемость и полная инертность. Дирижабли являются предметами, находящимися под чрезвычайно большой угрозой загорания в результате утечки водорода и воспламенения его от искрового разряда статического электричества, получающегося в определенных условиях в атмосфере. Замечались искры в фут длиной, проскакивавшие от оболочки дирижабля к причальной мачте. Гелий менее водорода способен к диффузии, а потому оболочка не так быстро теряет свою форму от этой причины. Если бы имелась возможность получать гелий в еще больших количествах, воздухоплавание кораблей легче воздуха получило бы громадный толчок вперед.

Другим важным применением гелия является предупреждение «кессонной болезни». Когда атмосферное давление сильно возрастает (в зависимости от глубины), растворимость газов в крови возрастает. При подъеме на поверхность растворенный азот выделяется из крови, что задерживает ее циркуляцию; нередко в этом случае тяжкие поражения организма. Для устранения подобного риска давление нужно постепенно уменьшать в «акклиматизационных» камерах. Гелий значительно менее растворим, чем азот, и найдено, что искусственная атмосфера из гелия и кислорода вполне пригодна для дыхания; гелий играет роль, аналогичную роли азота. При употреблении этой смеси в кессонах и водолазных аппаратах опасность подвергнуться «кессонной болезни» предотвращается или значительно ослабляется и время «акклиматизации» сокращается.

Гелий найден в газах нефтяных скважин; в некоторых случаях имеются только следы его, в более редких случаях количество его достигает 4—7%. Скважина, выделяющая более 1%, считается богатой. Если скважина выделяет 0,2—0,3% газа, почти не стоит извлекать его. Гелий наиболее трудно из всех газов поддается сжижению. Жидкий гелий получается в результате охлаждения и сжатия газа, повторяемых до тех пор, пока все остальные составные части, за исключением гелия, будут сжижены. Температура кипения жидкого гелия лежит около -268° . При транспортировке газ нагнетается в большие цилиндры, смонтированные на железнодорожной платформе.

Неон. Атомный и молекулярный вес 20,2, плотность 10,1.

Неон (Ne) встречается в атмосфере в количествах вдвое или втрое больших, чем гелий. Неон в разреженном состоянии нашел применение в электрических лампах высокого напряжения (неоновые лампы), дающих оранжево-красное свечение.

Криптон и ксенон. Криптон (Kr), атомный вес 83, и ксенон (X), атомный вес 130, — имеются в воздухе в ничтожном количестве. С практической точки зрения они являются скорее химическими «диговинками».

Неон, криптон и ксенон, подобно аргону и гелию, имеют низкую температуру кипения.

Закись азота

Молекулярный вес 44,02, плотность 22,01. Газ таким образом почти в полтора раза тяжелее воздуха.

С в о й с т в а. Закись азота — бесцветный газ, не имеющий запаха, сладковатого вкуса. Она не горюча, но поддерживает горение. Вещества горят в закиси азота, хотя и не так энергично, как в кислороде. Многие вещества, однако, горят в ней энергичнее, чем в воздухе. Так например, кусок докрасна накаливаемого древесного угля, помещенный в газ, дает сильную вспышку и энергично горит, как в кислороде.

При горении вещества в закиси азота последняя разлагается: кислород соединяется с горючим веществом, а азот освобождается. Так например, в случае с водородом протекает следующая реакция:

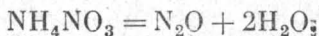


Таким образом при данном объеме горючего газа для горения потребуется объем закиси азота вдвое больший по сравнению с объемом потребного кислорода.

Для разложения молекулы закиси азота требуется определенное количество энергии. Это доказывается тем фактом, что теплота горения некоторых веществ (например серы) недостаточна для выделения количества энергии, потребного для разрушения молекулы закиси азота, несмотря на то, что до введения в газ вещества были охвачены энергичным горением. Например, если сера в момент введения ее в закись азота горела слабо, то там она гаснет. При сильном горении она продолжает гореть с возросшей энергией. Поэтому, если температура реакции такова, что выделяется тепло, потребное для разложения газа, то горение продолжается.

Сера загорается в кислороде или в воздухе при более низкой температуре, чем в закиси азота.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Закись азота наиболее легко получается при нагревании азотнокислого аммония:



Этот способ используется при получении газа с промышленными целями. Главное применение закиси азота — использование ее в качестве анестезирующего средства при малых хирургических операциях и в зубо врачебном деле; для этих целей она доставляется в жидком виде в цилиндрах.

Газ довольно легко сжижается. Критическая температура 36,5°; критическое давление 71,7; температура кипения при атмосферном давлении — 90°.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. Закись азота может создать пожарную опасность в складах, где хранится азотнокислый аммоний.

Она несомненно создает предпосылки пожара в складах, где хранятся цилиндры со сжатым или сжиженным газом.

Цилиндры, содержащие жидкую закись азота, подвергаются опасности со стороны сжатого кислорода. Для уменьшения опасности цилиндры для хранения следует делать небольшой величины. Учитывая критическую температуру закиси азота, при хранении цилиндров с нею следует применять те же предосторожности, что и в отношении цилиндров с углекислотой. Так же, как и сжатый кислород, жидкую закись азота следует держать в стороне от окисляющихся веществ, например масла, жиры и т. д.

Вообще можно сказать, что закись азота в отношении пожарной опасности может быть сравнена с кислородом, но несколько уступает ему; вещества горят в ней менее энергично, чем в кислороде, но более энергично, чем в воздухе. Несколько уменьшает пожарную опасность и то, что азот, выделяющийся при горении, «разбавляет» атмосферу, поддерживающую горение. В случаях же с кислородом, несомненно, ничто кроме продуктов горения атмосферы не разбавляет.

Нахождение в воздухе в известном количестве газообразной закиси азота сообщает ему удушающие свойства. Заменить кислород для дыхания она не может.

Окись азота

Молекулярный вес 30,01, плотность 15. Окись азота, таким образом, несколько тяжелее воздуха.

С в о й с т в а. Окись азота — бесцветный газ. Придя в соприкосновение с воздухом, она немедленно соединяется с кислородом, образуя перекись азота (N_2O_4). Это обстоятельство затрудняет исследование физиологических свойств газа. Так, его запах может быть определен лишь путем вдыхания чистого газа, что весьма опасно, но и этот способ не дал бы окончательных результатов, так как газ соединяется с кислородом воздуха, имеющимся в легких и в дыхательных путях. Его токсические свойства не изучены; известно только, что газ совершенно непригоден для дыхания и при вдыхании чистого газа смерть наступает очень скоро.

Хотя при соединении окиси азота с кислородом и происходит выделение тепла, последнего все же недостаточно для того, чтобы появились свет или пламя. Поэтому газ не может считаться горючим в обычных условиях. Закись азота поддерживает горение некоторых веществ (например фосфора), но ни углерод, ни сера не будут гореть в газе, так как в этом случае требуется более высокая температура и гораздо больше энергии для разрушения молекул, чем при окиси азота.

Способы получения. В лабораторных условиях окись азота может быть получена действием разведенной азотной кислоты на медь. Если допустить слишком сильное повышение температуры или применить слишком сильную кислоту, образуется перекись азота.

В промышленном масштабе она производится прямым соединением азота и кислорода атмосферы.

Если бутылки или вообще посуда, содержащая азотную кислоту, разбивается во время пожара или по какой-либо иной причине, а кислота приходит в соприкосновение (что почти всегда бывает) с металлами или органическими веществами, то образуется окись смеси с перекисью. Перекись в этом случае образуется, однако, когда в окись войдет в контакт с воздухом.

Окись азота очень трудно сжижаема. Ее критическая температура — $93,5^{\circ}$, требуемое давление 71 атм. Газ не сильно растворим в воде.

Двуокись (перекись) азота

При температуре 22° формула перекиси азота будет N_2O_4 и соответственно — молекулярный вес 92,02, а плотность 46,01. С повышением температуры перекись разлагается (диссоциирует) и уже свыше 145° остается только NO_2 .

С в о й с т в а. Хотя перекись азота обычно можно видеть в газообразном или парообразном состоянии, в действительности же при обычной температуре — это жидкость; ее температура кипения 26° . То, что она кажется газом, обусловлено чрезвычайной летучестью жидкости.

В парообразном состоянии перекись азота имеет красновато-коричневый цвет, характерный запах и обычно определяется как «азотистый дым». Она не горюча, но подобно окиси азота поддерживает горение некоторых веществ. Она не поддерживает горения обычных горючих, углеводородов и т. д. (исключая случаи высокой температуры), но если фосфор, сера и металлический натрий горят достаточно интенсивно и образуется достаточно теплоты для доведения газа до температуры его разложения, тогда горючие вещества продолжают горение.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Двуокись азота может быть получена при смешении окиси азота с теоретически необходимым количеством кислорода. Как установлено в разделе «Окись азота», последняя почти всегда превращается в двуокись.

Двуокись получается наряду с другими окислами азота при реагировании азотной кислоты с металлами или органическими веществами или же в случае реакции нитратов и органических веществ и серной кислоты. Часто, однако, она получается из азотной кислоты и органических веществ. Пролитие азотной кислоты во время пожара, например из разбитой бутылки и т. д., создаст условия для образования двуокиси азота.

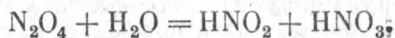
Многие органические нитросоединения при разложении выделяют двуокись. Особенно важен в этом отношении целлулоид.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. Газ, выделенный во время пожара, обычно склонен тушить его, но при достаточно высокой температуре может и поддерживать огонь.

Т о к с и ч е с к о е д е й с т в и е. Главная опасность кроется в сильной ядовитости перекиси азота. Действие газа зачастую замедляется, и во многих случаях отравленные газом не чувствуют в первое время болезненных проявлений, и только несколько времени

спустя наступает упадок сил и смерть. Отравляющая способность газа настолько велика, что концентрации 0,1—0,2 части на 1 000 могут быть вдыхаемы лишь самое короткое время, удвоенная же или утроенная пропорция приводит к быстрой смерти. Так как такие концентрации не дают сильного раздражающего эффекта или удушья, то человек, отравленный ими, не побуждается к тому, чтобы по возможности быстрее покинуть такую атмосферу. Поэтому перекись азота или «азотистые дымы» можно считать чрезвычайно опасными.

При соединении с водой газ образует смесь азотистой и азотной кислот:



Сильнейшее токсическое действие перекиси обусловлено таким образом образованием этих кислот на слизистых оболочках, с соответствующим воспалением и приливом крови.

Жидкая перекись азота (легко получаемая в результате сгущения газа в сосудах, окруженных охлаждающими смесями) является основанием для некоторых взрывчатых веществ. Жидкая перекись чрезвычайно опасна из-за окислительных процессов, возникающих при реагировании ее с органическими веществами: жирами и т. д. Уже легкий нагрев или толчок вызовет в этих условиях взрыв.

Приводим случай взрыва на производстве связанного азота. Перекись азота была охлаждена в конденсаторах, окруженных бензолом и толуолом. Благодаря утечке, в результате взаимодействия, образовались нитробензол и нитротолуол. Взрыв, как предполагают, произошел вследствие детонации нитротолуола, получившейся в результате разложения нестойких металлических соединений, образовавшихся благодаря действию перекиси на металлические части установки.

Имеется таким образом некоторая градация в свойствах N_2O , N_2O_4 и NO. Закись азота наиболее легко разлагается, а окись азота — наименее.

Так, сера в случае энергичного горения свободно горит в N_2O и N_2O_4 , но не будет гореть в NO. Эти градации не находятся в соответствии с количественным содержанием кислорода в молекуле: закись азота с меньшим количеством кислорода разлагается наиболее легко.

Аммиак

Молекулярный вес 17,03, плотность 8,52. Аммиак соответственно легче воздуха.

С в о й с т в а. Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом. Он сильно растворим в воде: 1 объем воды при 0° растворяет 1,148 объемов газа. Такой раствор иногда называют «нашатырным спиртом». Он сильно пахнет аммиаком и, будучи нагрет, выделяет газ в больших количествах.

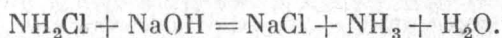
Аммиак горит в определенных условиях; водород молекулы при этом сгорает в воду, а азот освобождается:



Пламя, выделяемое горящим в воздухе аммиаком, недостаточно для продолжения реакции, и, следовательно, газ будет гореть только до тех пор, пока имеется внешний источник тепла. Если кислород заменить воздухом, то зажженный аммиак будет продолжать гореть, так как получается пламя достаточно высокой температуры. Аммиак будет гореть в смеси кислорода и воздуха до предельного сокращения наличия кислорода.

Если воздух и аммиак будут находиться при достаточно высоком давлении или температура их будет достаточно высока, то зажженный газ будет продолжать горение. Если смесь воздуха и аммиака подвергнуть действию теплоты или давления, она станет способной взрываться под действием пламени или искр. Четыре объема аммиака требуют примерно 15 объемов воздуха для сгорания в азот и воду. Процент аммиака в воздухе, определяющий границы взрыва, будет от 13 до 31—33 (если смесь нагрета), т. е. границы взрыва будут уже, чем у некоторых горючих газов¹.

Способы получения. Аммиак может быть получен нагреванием соли аммония или раствора ее со щелочью:



В промышленных размерах аммиак производится:

1. Путем перегонки (с разложением) органического вещества (главным образом угля и нефтеносных сланцев), в присутствии пара или без него. Аммиак получается в виде побочного продукта производства.

2. Прямым соединением азота и водорода под действием высокой температуры и давления и катализаторов (синтетический аммиак).

3. Действием пара из цианамида кальция (CaCN_2) (нитролим).

Далее, важным источником получения аммиака (как побочного продукта) является перегонка угля, где процесс проходит или под действием высокой температуры, как в газовых или коксовых печах, или при газификации угля под действием потока воздуха и пара. Освобожденный аммиак поглощается водой, откуда он добывается выпариванием. Аммиак, содержащийся в солях, получается путем нагревания с негашеной известью. Аммиак, соединяющийся с серной кислотой, получается в виде сульфата аммония.

В известном количестве аммиак получается при сухой перегонке нефтяных сланцев.

До сравнительно недавнего времени аммиак получался как побочный продукт промышленности, в настоящее же время аммиак получается синтетически и в огромных количествах.

Синтетический аммиак получается в результате взаимодействия азота и водорода при высокой температуре и давления в присутствии

¹ A. G. White (Trans. Chem. Soc., 1922, CXXI, 1688). Опыт с аммиачно-воздушной смесью хорошо выполним в аппарате, распространяющем пламя по горизонтали и вверх — с температурой 18° и вниз — с температурой 70°. Возможно, что воспламеняемость и взрывчатость воздушно-аммиачной смеси могут иногда иметь место в промышленности при температурах и давлениях, не отклоняющихся сильно от нормальных, и даже при нормальных.

катализатора. В процессе Габера над катализатором, нагретым приблизительно до 550° , пропускается смесь газов под давлением в 100—200 атм. В процессе Клода применяется температура в $500\text{--}600^{\circ}$ и огромное давление в 900 атм. Соединение азота с водородом происходит экзотермически. В процессе Клода реакция протекает достаточно быстро и достаточно сильно (на каждой единице реагирующей поверхности), чтобы поддерживать температуру, необходимую для продолжения реакции, но в процессе Габера необходимо катализатору сообщить некоторое количество теплоты от постороннего источника. Едва ли нужно добавлять, что должны быть приняты все меры предосторожности при проектировании и устройстве установок, предназначенных выдерживать применяемые огромные давления.

Пожарная опасность. Аммиак нельзя назвать чрезвычайно опасным в пожарном отношении. Выделение больших объемов газа обычно действует на огонь как гасительное средство. Не может быть оставлена, однако, без внимания способность воздушно-аммиачной смеси загораться при некоторых условиях, в частности при наличии высокой температуры. При достаточном возрастании температуры или давления, воздушно-аммиачная смесь оказывается взрывчатой, поэтому просачивание воздуха в аммиакокомпрессорную установку угрожает опасностью.

Аммиак легко сжижается. При 15° достаточно давления в 7,4 атм. Жидкий аммиак широко применяется как охлаждающее средство; холод получается благодаря испарению жидкости, которая вновь сгущается в жидкость в другой части установки.

Температура кипения жидкого аммиака -34° , критическая температура 133° ; критическое давление 112 атм.

Жидкий аммиак транспортируется в обыкновенных стальных цилиндрах; нормальной предосторожностью при хранении его будет удаление источников тепла. Так как для удержания газа в жидком состоянии требуется среднее давление, то нет надобности делать цилиндры сопротивляющимися высокому давлению, как это бывает необходимо при перевозке и хранении жидкого кислорода и водорода. Рабочее давление может быть однако выше 400 фн. при 65° .

Как уже было упомянуто, газ аммиак сам по себе не представляет большой пожарной опасности, но разрыв цилиндра с аммиаком послужит причиной выхода газов, которые будут стремиться действовать как гасительные средства. С другой стороны, взрыв может разметать горящие материалы и таким образом увеличить пожарную опасность.

Токсическое действие. Аммиак обладает сильно удушающими свойствами и при достаточной концентрации вызывает отравление. Газ оказывает чрезвычайно сильное раздражающее действие на слизистые оболочки, вызывающее сильное воспаление и прилив крови. Смертельные случаи возможны, например вследствие разбития бутылей с концентрированным аммиачным раствором, а также вследствие аварий холодильных машин. Поэтому пожар в здании, где хранится большое количество жидкого аммиака или креп-

кого раствора, может представлять значительную опасность именно с этой точки зрения.

Будучи растворен в воде, аммиак дает реакцию, сильно напоминающую реакцию едких щелочей. Поэтому раствор аммиака вызывает коррозию, а также причиняет поражение глаз и кожи.

Аммиачный раствор плотностью 0,880 (сильнейший раствор) содержит 35% аммиака, выделяет газ; даже легкого повышения температуры достаточно для начала выделения газа; то же самое произойдет, если жидкость будет пролита. Поэтому нужно соблюдать большую осторожность при хранении этих растворов. При перевозках на корабле применяются стальные бочки емкостью не более 100 галлонов (около 450 л), испытанные — применительно к климатическим условиям — на гидравлическое давление от 40 до 66 фн./кв. дм.¹; при наполнении бочек в них оставляют не менее 10% свободного пространства.

Давление внутри бутылей, содержащих такие растворы, может возрасти чрезвычайно быстро, поэтому хранить их нужно в холодном месте.

Газообразный аммиак сразу соединяется с парами кислоты, образуя при этом густой белый дым или туман, который трудно осаждается или смывается водой.

Аммиак образуется также в результате химической реакции между едкими щелочами, карбонатами щелочных металлов (или их растворов) с солями аммония, в частности при воздействии тепла. Известь будет освобождать аммиак из сернокислого аммония, который можно найти на складах удобрений.

¹ Меморандум о перевозке опасных и взрывчатых грузов на кораблях (1931) Департамента торговли.

Глава VIII

ГАЗЫ (продолжение)

Хлор (Cl_2). Двоукись хлора (ClO_2). Сероводород (H_2S). Сернистый газ (двоукись серы) (SO_2).

Хлор.

Молекулярный вес 70,9, плотность 35,45. Хлор, следовательно, почти в $2\frac{1}{2}$ раза тяжелее воздуха.

Свойства. Хлор — газ желтовато-зеленого цвета, обладающий сильно раздражающими и удушающими свойствами. Его растворимость в воде относительно невысока: 1 объем воды при 0° растворяет 3 объема газа.

Хлор не горюч, но поддерживает горение многих веществ, способных образовывать хлориды, в частности металлов. Калий и натрий горят в хлоре. Многие металлы в мелкораздробленном состоянии обладают способностью самовозгорания в атмосфере хлора. Если нагревать железные и алюминиевые опилки и пропустить через них поток хлора, образуются хлориды этих металлов (FeCl_3 и AlCl_3). Эти вещества при нагревании летучи и могут быть собраны в специальном приемнике. Этот процесс имеет техническое значение, так как безводные хлориды применяются при изготовлении некоторых органических веществ.

Водород, сгорая в хлоре, образует хлористый водород. Соединение этих веществ может быть осуществлено посредством искры или пламени, но реакция протекает и при воздействии световых лучей, например солнечного света, вольтовой дуги или света горящего магния. Взрыв смеси водорода и хлора под действием света горящего кусочка магниевой ленты — хорошо известный лекционный опыт. В высшей степени ядовитый фосген (COCl_2) образуется в результате соединения окиси углерода с хлором под действием тепла или солнечного света.

Скипидар самовозгорается в хлоре. Углеводороды горят в газе; водород образует хлористоводородную кислоту, свободный углерод выделяется, и образуются облака черного дыма. Хотя углерод и дает соединения с хлором (тетрахлорид, например), но температура, создаваемая горячими углеводородами, недостаточна для того, чтобы вызвать реакцию.

Металлы и углеводороды не дают реакции с хлором, если реагирующие вещества совершенно сухи, — обязательно требуются хотя

бы следы водяных паров; доказано, что водород и хлор также не будут соединяться, если оба будут абсолютно сухи, если даже подвергать их продолжительному, хотя бы даже двухчасовому, воздействию света лампочки «Осрам» в 100 свечей.

Это обстоятельство имеет значение для промышленности; при производстве жидкого хлора одной из предосторожностей для предохранения цилиндров, содержащих хлор, является предохранение газа от влаги.

Способы получения. Хлор может быть получен путем взаимодействия соляной кислоты с каким-либо окислителем. В качестве последнего могут быть использованы соли марганцевой кислоты и двуххромокислые соли (перманганаты и бихроматы). В лабораториях чаще всего применяются соляная кислота и перекись марганца; этот способ был первым из примененных в промышленном производстве хлора. Соляная кислота была одно время нежелательным, идущим в отходы продуктом в производстве кристаллической соды; в этом случае хлористый натрий подвергался действию серной кислоты, получались сернокислый натрий, кислый сернокислый натрий и соляная кислота; кислый сернокислый натрий действовал далее на хлористый натрий и получались соляная кислота и сернокислый натрий.

В результате необходимости использования соляной кислоты и чтобы предохранить от загрязнения атмосферу (или водные пути, в случае поглощения водой улетучившихся газов), был предложен так называемый процесс Вельдона, где кислота действовала на двуокись (перекись) магния:



Хлористый марганец обрабатывался известковым молоком для получения гидрата закиси магния, которая окислялась в двуокись посредством пара или воздуха.

В другом процессе, известном под названием процесса Дикона, смесь паров соляной кислоты с воздухом пропускается через нагретую хлористую медь. Водород кислоты окисляется в воду, а хлористая медь, дополнительно принимая хлор, превращается в хлорную медь. При температуре реакции хлорная медь появляется только на миг, так как она распадается, образуя снова хлористую медь и освобождая хлор. Таким образом хлорная медь действует как катализатор.

Эти процессы одно время имели большое промышленное значение, теперь же представляют лишь исторический интерес. В настоящее время большая часть потребного промышленности хлора получается путем электролиза.

Сырьем для электролитического процесса служит рассол (из каменной соли). В подвергающемся электролизу растворе хлористого натрия хлор выделяется на аноде, а натрий на катоде. Натрий, однако, тотчас же действует на воду и получается едкий натр, а водород выделяется. Таким образом водород и хлор выделяются равными молекулярными порциями. В некоторых установках электролити-

ческие ячейки имеют цилиндрическую форму и сделаны из железа, их высота больше площади основания, а диаметр равен двум третям высоты. Катод берется из перфорированного железного цилиндра и на 3 дм. меньше диаметра ячейки. Внутри этого цилиндрического катода имеется асбестовая стенка. Водород выделяется на катоде снаружи этой стенки и уходит через трубки кверху ячейки, раствор же едкого натра уходит у основания. Анод, на котором выделяется хлор, состоит из кусков графита, расположенных по окружности анодной камеры. Питание свежим рассолом производится автоматически, так как раствор едкого натра удаляется у дна. Очевидно, нужно принять много предосторожностей при проектировании, постройке и эксплуатации ячеек такого рода, чтобы предупредить возможность смешивания водорода и хлора и устранить всякую возможность утечки газов из многочисленных труб, проходящих по помещению, где сконцентрированы батареи, состоящие из большого числа таких ячеек. Электропроводка и установка должны содержаться в полном порядке и исправности. Эти затруднения на практике успешно устраняются, и установки большого масштаба вполне благополучно работают.

Водород представляет ценный побочный продукт и может быть использован как топливо или нагнетен в цилиндры и идти в продажу.

Будучи одним из распространеннейших промышленных газов, хлор применяется в промышленности для чрезвычайно различных назначений; одно из важных его применений — это производство белильной извести. Для многих назначений, для которых ранее использовались гипохлориты, теперь применяется сам газ.

Жидкий хлор. Хлор чрезвычайно легко сжижается при охлаждении и сжатии. Его температура кипения — $33,6^{\circ}$, а критическая температура 144° ; при этой температуре для сжижения его требуется давление в 76 атм. При обычной температуре необходимо давление в 6 атм. Жидкий хлор стал теперь чрезвычайно важным предметом торговли. Он перевозится в стальных цилиндрах. Сухой газ не оказывает действия на железо; в производстве газ, предназначенный к сжижению, пропускается через башни, где протекает концентрированная серная кислота, и таким образом осушается.

Жидкий хлор употребляется теперь для производства белильных растворов на предприятиях, где раньше применялись белильные порошки. Газ пропускается через известковое молоко и, таким образом, нет необходимости применять сухой белильный порошок.

Жидкий хлор применяется:

1. *Для отбели* (наибольшее потребление), в производстве бумаги, в текстильном производстве.
2. *В санитарии.* Вода для домашнего употребления может быть стерилизована (или частично стерилизована) путем добавления менее чем 1 части хлора на 1 000 000 частей воды. Хлор уничтожает патогенные микроорганизмы в воде. Этот процесс получил довольно широкое применение там, где для домашнего обихода используется речная вода. В ряде городов, в частности в Америке, где ранее

была высокая смертность от брюшного тифа и т. п. болезней, теперь произошло снижение числа подобных случаев в результате обработки питьевой воды небольшим количеством хлора. Хлорирование применяется и при пользовании колодезной водой, когда последняя кажется подозрительной. Хлор широко применялся и во время войны для стерилизации воды, употребляемой армиями.

Относительно недавно введена стерилизация купальных бассейнов. Обработанная таким образом вода может употребляться снова и снова после фильтрации, хлорирования, нейтрализации и аэрации.

3. При работах на производстве органических химикалий, например красителей; галоидные производные углеводов, четыреххлористый углерод и множество других органических химикалий.

4. В металлургической индустрии. В связи с этим следует упомянуть добывание золота и получение олова из металлургических отбросов.

Жидкий хлор может быть таким образом, находится в самых различных типах помещений, а в связи с этим следует остановиться и на его опасности.

При 15° давление паров жидкого хлора достигнет 72 фн./кв. дм., а при 25° — 100 фн. Поэтому давление при обыкновенной температуре будет невелико. Критическая температура его 144°, следовательно давление, потребное для сжижения хлора при этой температуре, будет равно 76 атм. или свыше 1 000 фн./кв. дм. Если цилиндры находятся вблизи источника тепла, давление будет быстро возрастать. Для стандартного коэффициента наполнения давление жидкости гораздо важнее давления паров, так как оно возрастает чрезвычайно быстро, когда температура заметно приближается к 100°.

Пожарная опасность. Не будучи горючим, хлор не представляет пожарной опасности (обычной). С водородом углеводов он при температуре пожара будет поддерживать горение газов, выделяемых горящими деревянными частями постройки, и т. д. Нагретые железные конструкции и вообще металлические будут соединяться с газом. Древесный уголь, однако, оказывает малое действие на газ. В результате его реакции с углеводородами будут получаться густые облака черного дыма и пары соляной кислоты. Светильный газ из-за своего высокого содержания водорода и углеводов представляется очень опасным при контакте его с хлором, — смеси будут получаться легко возгорающиеся. Фосфор и щелочные металлы дают реакцию с хлором.

Токсическое действие. Хлор чрезвычайно ядовит. Он был первым отравляющим газом, примененным во время войны. В чрезвычайно малых концентрациях, например 1 часть на 20 000, он вызывает раздражение слизистых оболочек; при продолжительном вдыхании такой концентрации возникает опасность для жизни. Наиболее характерно для газа действие на слизистые оболочки горла и легких, в результате причиняется смерть. Работающим в обстановке газа (даже в малых количествах) трудно избежать хотя бы легких симптомов действия на легкие. Нередки случаи отравления хлором,

хотя удушливый запах самого газа как бы предупреждает своевременно о могущей наступить смертельной опасности.

Хлор быстро поглощается раствором серноватистокислого натрия. В качестве поглотителей могут применяться едкие щелочи, при этом получаются соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) и хлориды. На практике для респираторов обычно применяется специальная смесь:



В случае гидроокиси кальция получается белильная известь, которая в присутствии воды распадается на соль хлорноватистой кислоты и хлорид; в твердой форме это соединение имеет состав $\text{CaCl}(\text{OCl})$.

Четыреххлористый углерод служит растворителем для хлора и применяется в целях избежания давления в цилиндрах ¹.

Жидкий хлор в весьма значительных количествах транспортируется по всякого рода дорогам, в том числе и железной; железнодорожные вагоны снабжаются соответствующим приспособлением. Следует конечно иметь в виду и опасности транспортировки.

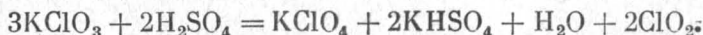
Двуокись (перекись) хлора

Молекулярный вес 67,45, плотность 33,72. Газ, следовательно, примерно в $2\frac{1}{2}$ раза тяжелее воздуха.

Свойства. Двуокись хлора — тяжелый газ золотисто-желтого цвета с характерным резким запахом, правда, не столь раздражающим, как у хлора.

Двуокись хлора не горюча, но поддерживает горение многих веществ. Щелочные металлы, сера, фосфор, сероводород и многие сульфиды самопроизвольно загораются и горят в газе. Если двуокись выделяется в присутствии органических материалов, последние загораются.

Способы получения. Газ обычно получается действием серной кислоты на хлораты:



Выделение газа происходит тотчас же после смешения. Если допустить повышение температуры, то реакция будет протекать очень резко и может получиться взрыв. Такой взрыв возникает в результате того, что двуокись хлора, нагреваясь, разлагается на хлор и кислород с выделением тепла. Производство двуокиси хлора — чрезвычайно опасная операция.

Добавление щавелевой кислоты к хлорноватокислому калию создает опасность взрыва.

Частично применение газа основано на его белящих свойствах. Однако опасность получения его и ухода за ним не способствует более широкому применению его.

¹ Journ. Soc. of Chem. Industry, 1923, XIII, 754 A.

Газ легко сжижается; температура кипения жидкости 9°. Жидкость имеет красный цвет и представляет собой чрезвычайно опасное вещество. При нагревании происходит взрыв, причем взрыв жидкости более опасен, чем взрыв газа, так как из объема жидкости при высокой температуре получается гораздо больший объем газа. Фосфор, сера, сульфиды, карбиды, щелочные металлы и другие легко окисляющиеся вещества, а также и материалы органического происхождения самовозгораются в соприкосновении с ней.

Чаще всего выделение двуокиси хлора на пожаре (или даже источником пожара) бывает обусловлено химическим контактом минеральных кислот с хлоратами: соляная кислота дает смесь хлора и перекиси хлора, известную под названием «эйхлорина».

Пожары, время от времени происходящие по этой причине, возникают в результате широкого применения хлоратов и кислот в промышленности, где они встречаются в больших количествах.

Токсическое действие. Двуокись хлора — ядовитый газ; уже малая концентрация ее делает воздух смертельно опасным.

Сероводород

Молекулярный вес 34,06, плотность 17,03. Сероводород, следовательно, немного тяжелее воздуха.

Свойства. Сероводород обладает средней растворимостью в воде: 1 объем воды при 0° растворяет около 4,3 объема газа.

Это бесцветный газ с неприятным запахом, напоминающим запах тухлых яиц. Чистый газ (чрезвычайно трудно приготовляемый), обладает, однако, довольно приятным запахом; неприятный запах, обычно характеризующий газ, обусловлен присутствием других соединений серы.

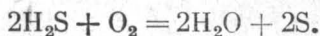
Он легко загорается и горит бледно-голубым пламенем; продуктами его горения являются вода и двуокись серы:



Теоретический состав взрывчатой смеси газа с воздухом будет очевидно 2 объема сероводорода и 14,3 воздуха.

Пределы воспламеняемости в воздухе 4,5—45%.

Если сероводород сгорает при недостаточном количестве воздуха, то водород с кислородом дает воду, а сера освобождается:



В природе сероводород встречается в газах, выделяемых из вулканов и горячих источников, а также растворенным во многих натуральных минеральных водах.

Он образуется при перегонке каменного угля из находящихся в последнем соединений серы, а потому присутствует в неочищенном каменноугольном газе, откуда, прежде чем газ будет пущен в употребление, должен быть удален.

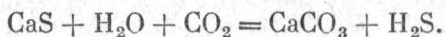
Сероводород образуется также при действии пара или воды на нагретые соединения серы — при нагревании куч мусора, содержа-

щих каменный уголь. Он может быть обнаружен также в газах, выделяемых при разложении органических веществ, содержащих серу.

Способы получения. В малых количествах сероводород легче всего может быть получен действием разведенных минеральных кислот на сернистое железо:



В промышленных размерах его получают при обработке сернистого кальция водой и углекислотой:



Следует, однако, помнить, что сероводород не имеет широкого применения в промышленности. Случайно получаемый при некоторых процессах, он обычно сжигается для производства серной кислоты или — при недостаточном количестве воздуха — для получения серы.

При кипячении раствора сернистого аммония, извлекаемого при промывании светильного газа, получается сероводород с аммиаком. Он применяется для производства серы; аммиак поглощается серной кислотой, а сера получается в печах Клауса.

Пожарная опасность. Во время пожара сероводород может выделяться в том случае, если минеральные кислоты придут в соприкосновение с сульфидами. Многосернистый кальций или смеси полисульфидов и серы применяются в широких масштабах в садоводстве, как инсектисиды. Вода и двуокись углерода будут в этом случае причиной выделения газа.

При заливании водой пожаров угольных штабелей сероводород выделяется вместе с другими газами.

Токсическое действие. Сероводород чрезвычайно ядовитый газ: при концентрации 1 часть на 500 дает быстро наступающую смерть, концентрация 1 часть на 1000 — опасна. Более низкие концентрации при продолжительном вдыхании вызывают серьезные отравления. Смертельные случаи с людьми, занятыми на канализационных и т. п. работах, происходят периодически. Винтер Блит¹ приводит случай, когда при очистке одного дока были найдены отбросы, откуда выделился сероводород, причинивший смерть нескольким рабочим.

Известны такие случаи, когда газ, выделяющийся из угольных куч, может быть причиной смертельных случаев.

Сероводород представляет слабую кислоту, поэтому щелочи реагируют с сероводородом. Если газ вводится в раствор солей тяжелых металлов, например меди или свинца, происходит осаждение сульфидов. Окисляемый действием марганцевокислого калия, он превращается в серу и воду. Твердый фосфат меди поглощает его с образованием сернистой меди.

¹ A. Winter Blyth, Poisons, their Effect and Detection, 1903. (T. Oliver. Lancet, 1903, 26 th Jan.).

Сероводород обладает средней растворимостью в воде. Один объем воды при обыкновенной температуре растворяет более 3 объемов газа.

Сероводород представляет опасность:

- 1) вследствие своей природной воспламеняемости и опасности образования взрывчатой смеси с воздухом,
- 2) вследствие своего отравляющего действия,
- 3) вследствие того, что он, сгорая, образует двуокись серы, обладающую ядовитыми и удушающими свойствами,
- 4) вследствие того, что реакция между сероводородом и двуокисью серы, ведет к выделению свободной серы, которая образует непрозрачные облака и может даже повести к взрыву пыли в смеси с воздухом;
- 5) наконец, вследствие того, что температура возгорания чрезвычайно низка (от 345 до 380°).

Сероводород — легко сжижающийся газ; при обыкновенной температуре достаточно давление в 17 атм. Он обычно применяется в химических лабораториях, где и готовится в потребных количествах. Иногда он доставляется в цилиндрах. Такие цилиндры представляют опасность, обычную для баллонов с воспламеняющимися газами, и в случае утечки газа или разрыва цилиндров освобождают громадное количество воспламеняющегося (и ядовитого) газа.

Когда хранимая жидкость начинает разлагаться с выделением водорода, замечается легкое повышение давления. Моор¹, например, отмечает повышение меньшее 1 фн./кв. дм. после четырехмесячного хранения цилиндров. После шестимесячного хранения газ содержит менее 0,25% водорода. Некоторый риск связан также с повышением давления, поэтому следует принимать меры против разложения газа, что достигается правильным размещением цилиндров, т. е. удалением их от источников тепла.

Температура воспламенения сероводорода чрезвычайно низка, и поэтому обычные опасности, свойственные воспламеняющимся газам, в случае утечки и т. д., будут гораздо больше, чем у других распространенных воспламеняющихся газов.

Двуокись серы (сернистый газ, сернистый ангидрид)

Молекулярный вес 64,06, плотность 32,03. Газ соответственно более чем вдвое тяжелее воздуха.

С в о й с т в а. Двуокись серы — бесцветный газ с очень удушливым запахом. Он не горюч и не поддерживает горения обычных горючих веществ.

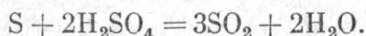
В природе он обнаруживается как составная часть газов, выделяемых из вулканов.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Двуокись серы легко получается (в смеси с азотом) путем сжигания серы в воздухе; чистый газ получается при сжигании серы в кислороде¹. Соединение серы с металлами, например серный колчедан, медный колчедан, свинцовый блеск,

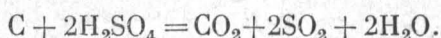
¹ С. J. Моор, «Industrial and Engin. Chemistry», 1923, XVII, 1023.

сернистый цинк и т. д., при обжиге в воздухе выделяют газ. В промышленности она в большом количестве добывается и из серы, и из ее соединений; получение двуокиси серы — первая ступень в производстве серной кислоты.

Двуокись серы легко готовится в лаборатории путем нагревания серы с концентрированной серной кислотой:



Если вместо серы взять углерод, то получается смесь двуокиси углерода (углекислоты) с двуокисью серы; уже слабого нагревания достаточно для того, чтобы вызвать выделение газов:



Смесь этих газов может быть применяема в тех случаях, когда присутствие двуокиси углерода не встречает препятствий. Двуокись серы будет выделяться при сильном нагревании (на огне), если серной кислоте будет дана возможность войти в соприкосновение с деревом или органическими веществами того или иного рода; будет выделяться также и углерод в результате обугливания, производимого кислотой. Двуокись серы выделяется и в случае контакта кислоты с сульфитом, бисульфитом или солью серноватистой кислоты.

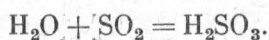
Этот газ легко сжимается. При 15° для сжижения достаточно давления в 2 атм. Температура кипения жидкости $-10^\circ,8$; критическая температура 157° ; критическое давление 78 атм. Жидкая двуокись имеет промышленное значение. Она употребляется как дезинфицирующее средство (жидкость распыляется в воздухе — вместо прежнего способа — сжигания серы); в качестве реагента она употребляется и в лабораториях. Для этой цели жидкость доставляется в цилиндрах или в стеклянных сифонах, емкостью в несколько литров, которые могут содержаться в лабораториях, больницах, складах химических товаров и т. д.

П о ж а р н ы е о п а с н о с т и . Двуокись серы едва ли может считаться опасной в отношении пожара; она даже может быть применена в качестве средства тушения при обыкновенных пожарах, хотя удушающие ее свойства ограничивают ее применение в этом отношении. Металлы в мелкораздробленном состоянии, например железо, цинк, алюминий или магний, а также щелочные металлы, способны гореть в газе, будучи подогреты; обычные углеродистые вещества не горят в ней. Некоторые перекиси, например перекись свинца и перекиси щелочных металлов, самопроизвольно накаляются или загораются, будучи введены в газ; соединяясь с перекисью, двуокись серы образует сульфат ¹, так что в случае пожара на химическом складе, содержащем эти вещества и серную кислоту, может оказаться возможность возникновения такой реакции.

¹ При этом образуется также небольшое количество серного ангидрида (треоксида серы).

¹ G. S. Newth, Inorganic Chemistry.

Токсическое действие. Небольшое количество газа в воздухе может уже сделать воздух непригодным для дыхания. Смерть в результате вдыхания такого воздуха наступает непосредственно не от удушья, а в результате паралича дыхательных мышц, что обычно случается благодаря действию сильно раздражающих газов. Газ оказывает раздражающее действие и на слизистую оболочку, вследствие своей большой растворимости в воде; растворимость его при обычной температуре достигает 50 объемов газа на 1 объем воды; раствор имеет кислую реакцию и образуется сернистая кислота:



Газ легко поглощается щелочами, которые поэтому можно применять для снаряжения противогазовых масок.

Глава IX

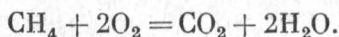
ГАЗЫ (продолжение)

Метан (CH_4). Этилен (C_2H_4). Ацетилен (C_2H_2)

Метан

Молекулярный вес 16,03, плотность 0,02. Газ примерно вдвое легче воздуха.

Свойства. Метан — газ без цвета и запаха, чрезвычайно горючий и воспламеняющийся; сгорая в воздухе или кислороде, метан образует воду и двуокись углерода (углекислоту):



Таким образом для полного сгорания 1 объем метана требует приблизительно 9,5 объемов воздуха. Границы его воспламеняемости в воздухе лежат между 5 и 15%.

Метан входит в качестве составной части в стойкие несажаемые газы, выделяющиеся из нефтяных и газовых скважин. Он представляет собой продукт разложения каменного угля и является главной составной частью «гремучего газа»; взрыв газов в угольных шахтах в большинстве обусловлен взрывом смеси метана с воздухом.

Метан присутствует также в газах, выделяемых при разложении сточных вод, и в разлагающихся продуктах растительного происхождения (отсюда его название «болотный газ»).

В каменноугольном (светильном) и доменном газах он имеется в количестве от 25 до 35%; в малых количествах он содержится в различных генераторных и топливных газах.

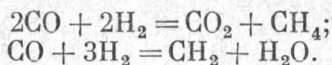
Способы получения. Газ редко встречается или применяется в чистом виде. Он может быть приготовлен в лаборатории путем нагревания смеси уксуснокислого натрия с едким натром:



Способ этот, однако, вследствие дороговизны применяется только в лабораториях.

Чистый метан не имеет широкого применения в промышленности, главным образом вследствие трудности получения его. Если бы его можно было приготовить дешево, это был бы идеальный газ для домашнего обихода, так как он обладает высокой калорийностью (приблизительно втрое больше водорода того же объема) и малой ядовитостью.

В промышленном масштабе метан получают при пропускании смеси окиси углерода с водородом через нагретый катализатор:



Углекислота может быть удалена посредством извести или промывания водой под давлением. Этот способ приготовления, пожалуй, можно считать наилучшим.

Метан может быть получен также при пропускании пара над нагретой смесью кокса и извести; мешают применению этого способа некоторые технические затруднения.

П о ж а р н ы е о п а с н о с т и . Чистый метан может быть неожиданно встречен при вспыхнувшем пожаре, и помимо угольных шахт, канализации и т. п. Будучи составной частью каменноугольного газа, он несомненно может встречаться чаще.

С точки зрения пожарной опасности метан несколько менее опасен, чем водород, — так узки пределы его воспламеняемости и так высока его температура возгорания (660—800°). Для своего возгорания метан требует большого источника тепла. Тем не менее его следует считать очень опасным.

Т о к с и ч е с к о е д е й с т в и е . Метан только слегка ядовит. При значительной примеси к воздуху его ядовитость несомненно будет замечаться, но и в этом случае токсическое действие метана все же будет меньше, чем в случае других углеводов. Газ не оказывает раздражающего действия на слизистые оболочки.

Метан плохо растворяется в воде. Сжижение его представляет трудности; его критическая температура —82°. При этой температуре требуется давление в 46 атм. Баллоны сжатого газа являются предметом торговли. Точка кипения жидкости —164°.

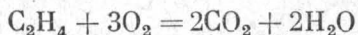
Смешанный с кислородом, метан встречался в газе заброшенных рудных шахт, где он образовывался в результате действия воды на старые деревянные крепи галерей ¹.

Этилен

Молекулярный вес 28,03, плотность 14,02. Этилен, таким образом, имеет такую же плотность, как азот, т. е. немного легче воздуха.

С в о й с т в а . Этилен — бесцветный газ со слабым, приятным запахом. Он в высшей степени горюч.

Из уравнения

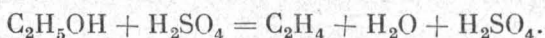


можно видеть, что в теоретической взрывчатой смеси содержится 6,5% этилена. Пределы воспламеняемости в воздухе лежат между 3 и 33%; температура воспламенения 490—540°.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я . Этилен может быть получен при нагревании смеси серной кислоты и спирта приблизительно

¹ John Harrison, «Chemical Age», 1925, XII, 548

до 165°. Выделяющийся этилен может быть очищен пропусканием через раствор каустической соды — для удаления двуокиси серы, которая всегда выделяется как примесь:



Действие серной кислоты сводится к удалению воды из спирта. Этилен присутствует в доменном и в каменноугольном газе в количестве от 4 до 8%. Из газа он может быть поглощен дымящей серной кислотой. При разведении кислоты водой и дистилляции получается этиловый спирт.

Этилен обнаруживается в газе из нефтяных скважин; получается он также при крекинге нефти.

Газ обладает средней способностью к сжижению; температура кипения жидкости —103°; критическая температура 9,7°; критическое давление 51 атм. Таким образом его критическая температура немного ниже обыкновенной. Как и в случае углекислоты, нельзя допускать полного заполнения баллонов жидкостью, так как не только вся жидкость переходит в газ при температуре 9,7° с соответственно большим возрастанием давления, но и сама налитая в баллон при более низкой температуре жидкость также будет расширяться по мере приближения температуры к критической точке. Поэтому рекомендованный ¹ коэффициент наполнения цилиндров должен быть 0,325— для умеренного и 0,270— для тропического климата.

Применение этилена. Этилен применяется:

- а) как отправной пункт для синтеза ряда органических веществ;
- б) как анестезирующее средство;
- в) для производства жидких углеводородов;
- г) для ускорения окрашивания и созревания фруктов ² — при добавлении его в малых количествах в атмосферу. Для последней цели газ из цилиндра пускается в камеру, где происходит созревание, до тех пор, пока там не установится определенное процентное соотношение. Этот процент должен лежать ниже низшего предела воспламеняемости. Если этилен будет применяться в надлежащих количествах, то атмосфера не представит опасности. В отношении цилиндров с этиленом должны быть приняты обычные для воспламеняющихся газов предосторожности.

Опасности эти обусловлены:

- 1) чрезвычайно широкими пределами воспламеняемости его паров в воздухе;
- 2) чрезвычайно сильной взрывчатостью горячей смеси этилена с воздухом, взятой в теоретически правильной или близкой к этому пропорции;
- 3) быстрой диффузией и смешиваемостью с воздухом, обусловленными его плотностью.

¹ Dept. of Sc. and Industr. Research.

² Для более подробного ознакомления с таким применением этого газа смотри F. C a d e, Colouring fruit by ethylenegas. «Fire», 1931, Febr., p. 123.

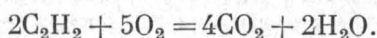
Этилен не принадлежит к числу очень ядовитых газов. Частично он действует как анестезирующее средство, частично как удушающее. Низкие концентрации газа не опасны.

Ацетилен

Молекулярный вес 26,02, плотность 13,01. Ацетилен таким образом лишь немного легче воздуха.

С в о й с т в а. Ацетилен — бесцветный газ с резко выраженным характерным запахом. Запах, связанный с ацетиленом, обусловлен наличием небольшого количества загрязняющих веществ. Чистый ацетилен не имеет столь неприятного запаха.

Ацетилен легко воспламеняется и горит, образуя воду и углекислоту:

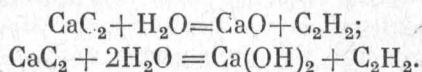


Для полного сгорания на 1 объем ацетилена требуется 11,9 объемов воздуха. Однако ацетилен образует воспламеняющуюся смесь с воздухом в чрезвычайно широких пределах — от 2,5 (согласно опытам) до 82%. Возможно, что при обычных условиях пределы лежат между 2,8—3,0 и 75% (приблизительно).

Температура воспламенения воздушно-ацетиленовой смеси — в зависимости от условий — колеблется от 300 до 500°. Таким образом она очень низка.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Ацетилен может быть получен из составляющих его элементов при пропускании искр между угольными электродами в атмосфере водорода.

Обычный способ получения газа и в больших и в малых масштабах основан на реакции между карбидом кальция и водой:



Реакция между водой и карбидом экзотермическая, так же как и между окисью кальция и водой.

Получение ацетилена и основано на таком воздействии воды на карбид или карбида на воду. В первом случае наиболее распространенным (для малых количеств ацетилена) вода каплет из крана на твердый карбид, в последнем случае вода поднимается и вступает в контакт с карбидом.

Получение ацетилена — опасная операция, хотя бы и были приняты соответствующие предосторожности. Необходимые предосторожности можно суммировать следующим образом:

1. Генераторное здание должно быть отделено и удалено от остальных.
2. Никакого открытого огня в нем не должно допускаться.
3. Должна быть предусмотрена соответствующая вентиляция (нужно помнить о широких пределах взрываемости смесей ацетилена с воздухом).

4. Должны быть приняты предосторожности против всякого повышения давления в генераторе, газгольдере и трубах, хотя бы даже в результате закупорки (например от замерзания), так как ацетилен склонен самопроизвольно взрываться, если достигнуто давление в две атмосферы.

5. Карбид должен быть свободен от фосфида кальция, так как последний при обработке водой выделяет фосфористый водород, способный самовоспламеняться. Одно время благодаря этому возникали большие трудности, теперь же можно получить удовлетворительный карбид.

6. Карбид должен храниться в отдельном здании (не в генераторной) и должен быть защищен от действия влаги.

7. Должны быть приняты предосторожности и в отношении расположения отработанного карбида, так как гидроокись или окись кальция могут содержать неразложившиеся куски карбида.

Ацетилен образует соединения с некоторыми металлами, например с серебром, медью. Соответственно с этим медные или латунные части не должны применяться в ацетиленовой установке. Соединение меди и ацетилена чрезвычайно взрывчато при воздействии тепла или удара; кроме того создается опасность коррозии клапанов.

Ацетилен соединяется также с галоидами, выделяя тепло. Благодаря этому он опасен, так как при химическом контакте его с хлором, бромом или иодом реакция возникает самопроизвольно.

Если ацетилен пропустить через нагретые докрасна трубы, он полимеризуется в бензол (C_6H_6), имеющий водород и углерод в тех же пропорциях, как и ацетилен. Образуются и другие соединения ароматического ряда. Ранее предполагалось применять эту реакцию для получения бензола.

Ацетилен, помимо его применения в качестве средства отопления и освещения в местностях, отдаленных от тех, где имеется снабжение населения электричеством и газом, имеет широкое применение и в металлургии (кислородно-ацетиленовое пламя для сварки металлов).

В связи с легкостью, с которой он, будучи ненасыщенным соединением, присоединяет к себе галоиды, например, хлор, и учитывая легкость, с которой он может быть получен из карбида кальция, легко понять его широкое применение, как отправного пункта при производстве многих органических веществ.

П о ж а р н ы е о п а с н о с т и. Как уже упоминалось, ацетилен очень опасен, будучи под давлением даже средней величины, так как в этих условиях он способен взрываться самопроизвольно. Эта опасность повела к прекращению применения сжатого ацетилена. Найдено, однако, что если в цилиндр поместить поглощающий растворитель, ацетилен может быть безопасно сжат до 150 фн./кв. дм.

Таким превосходным растворителем для газа является ацетон. При температуре 15° и давлении в 1 атм. ацетон растворяет 24—25-кратный объем ацетилена. При возрастании давления растворение растет пропорционально: под давлением в 10 атм. ацетон растворяет почти 250 объемов ацетилена. На практике цилиндры, упот-

ребляемые для ацетилена, на 20% внутреннего пространства заполняются поглощающим материалом. Затем добавляется ацетон в количестве около 40% объема цилиндра, а затем накачивается ацетилен.

Правительственным комитетом ¹ был исследован вопрос безопасного хранения ацетилена; среди прочих указаний рекомендовано следующее:

а) скважность поглощающего материала должна быть не выше 80%, т. е. на 100 частей должно быть не более 80 частей пространства для ацетоно-ацетиленового раствора;

б) раствором не должно быть заполнено все пространство, как это встречается на практике.

Указаны требования и в отношении конструкции, испытания и заполнения цилиндров; рекомендованное давление не должно превосходить 225 фн./кв. дм.

Бутлером ² была изучена расширяемость ацетонового раствора ацетилена, когда газ растворен в растворителе; изучение показало, что если цилиндр наполнен с давлением в 15 атм., то ацетон, первоначально занимающий 40% возможного объема цилиндра, может расшириться до объема в 65,6%, который вместе с 20% ³ твердого вещества поглотителя составляет 85,6% эксплуатационной емкости цилиндра. Необходимость ограничения употребляемого давления, пористости и объема ацетонового раствора очевидна.

Цилиндры с растворенным ацетиленом должны, само собой разумеется, предохраняться от возможных ударов и нагревания.

¹ Report of Departmental Committee on Cylinders for Dissolved Acetylene. 1918.

² R. R. B u t l e r, Journ. of the Soc. of Chem. Ind., 1921, XI, 25.

³ Т. е. цилиндр должен быть наполнен поглотителем с 80%-ной скважностью.

Глава X

ЖИДКОСТИ

Воспламеняющиеся жидкости. Температура (точка) вспышки. Воспламеняющиеся жидкости и взрывчатые смеси. Расчет веса жидкости для получения взрывчатой смеси. Давление паров. Температура (точка) воспламенения. Факторы, влияющие на изменение температуры воспламенения. Горение воспламеняющихся паров и смесей с воздухом. Причины воспламенения.

Наличие пожарной опасности, представляемой воспламеняемыми жидкостями, представляет весьма серьезное явление. Возгорание таких жидкостей является одной из наиболее частых причин пожара, и там, где эти жидкости имеются в большом количестве (а это бывает очень часто), пожары принимают серьезные размеры.

Воспламеняющиеся жидкости

Пожары, вызываемые воспламеняющимися жидкостями, возникают, как правило, не от возгорания самих жидкостей, а от горения паров, выделяемых этими жидкостями. Если, например, спичку поднести к сосуду, содержащему бензин, происшедшее явление создаст впечатление, что жидкость загорелась, в действительности же возгораются пары жидкости, а теплота горения вызывает усиление парообразования, что дает новую пищу для горения, — так проходит процесс (быстро прекращающийся, когда мы имеем дело с такой летучей жидкостью, как бензин) до тех пор, пока не исчезнет вся жидкость.

Распространено мнение, что в то время как такие жидкости, как бензин или бензол, могут быть подобным способом сожжены, другие жидкости, например керосин или топливные масла, не могут быть сожжены и если, например, горящую спичку бросить в сосуд, содержащий жидкость, она погаснет, и никакого загорания не произойдет. В этом случае имеется недостаточное количество паров для того, чтобы образовать горючую смесь с воздухом.

При употреблении других жидкостей наблюдается некоторое промежуточное явление: если огонь приложить к поверхности жидкости, то произойдут кратковременные вспышки, но выделяемое тепло будет недостаточно для того, чтобы вызывать надлежащее парообразование, достаточное для продолжительного горения.

Если у жидкости, например керосина, повысить в достаточной степени температуру, то количество выделяемых паров окажется достаточным для мгновенного возгорания, лишь только лампа или иной источник тепла будет поднесен к поверхности жидкости. Такое явление будет иметь место при температуре, когда жидкость становится потенциально опасной; она будет приведена в то промежуточное состояние, о котором говорилось выше. Эта температура известна под названием «температуры (точки) вспышки» жидкости.

Температура (точка) вспышки

Термин «точка вспышки» не совсем точен. Можно было бы подумать, что возгорание происходит неизбежно именно при этой температуре; принимая же во внимание сказанное выше, следует констатировать, что при этой температуре жидкость выделяет достаточное количество паров для образования горючей смеси с воздухом. Если этого не произойдет, то и возгорания не будет, несмотря на наличие каких-либо источников тепла, например пламени или электрической искры. При экспериментальном определении температуры (точки) вспышки жидкости понимается действительное возгорание, вызываемое постоянным источником.

В действительности температура вспышки колеблется в известных пределах, в зависимости от типа или природы аппаратов, применяемых экспериментатором. Вследствие этого становится необходимым стандартизовать аппараты, чтобы не получалось разницы между результатами наблюдений разных исследователей. Наиболее употребителен аппарат Абея для определения температуры вспышки, сконструированный Фредериком Абеом.

Конструкция и способы употребления аппарата Абея утверждены в 1928 г. нефтяным актом; аппарат применяется для определения температур вспышек всех нефтепродуктов, имеющих температуру вспышки ниже 90° F ($32^{\circ},22\text{ C}$) и от 90 до 120° F ($32,22\text{—}48^{\circ},89\text{ C}$).

Приводимое ниже описание аппарата Абея (в том виде, как он стандартизован нефтяным законом 1928 г.) взято из «Стандартных методов испытания нефти и ее продуктов» с разрешения Института нефтяников-технологов.

А п п а р а т А б е я. При определении температуры вспышки должен применяться аппарат Абея для испытания нефти или же аппарат Абея, усовершенствованный путем добавления нефтяного сосуда, снабженного мешалкой (взбалтывателем). Он должен быть сконструирован согласно требованиям, в пределах допусков, изложенных ниже.

М а с л я н а я ч а ш к а. Масляная чашка (А, рис. 1 и 2) представляет собой цилиндрический сосуд, открытый сверху, с пригнанной снаружи плоской круглой крышкой.

Внутри чашки впаян при помощи серебра или бронзы в стенку указатель, представляющий собой заостренный изогнутый кверху кусок проволоки.

Материал — латунь или томпак.

Крышка. Чашка снабжена в плотную пригнанной крышкой (рис. 3 и *C* на рис. 1) с загнутыми вниз краями, в плотную достигающими фланца. Последние образуют одно целое или спаяны серебром или бронзой с указателем. На крышке смонтирован посредством муфты термометр (*D* на рис. 1 и рис. 3) и цапфы для поддержки нефтеиспытательной лампы (*E* на рис. 3). Две направляющие планки (*F*, рис. 1 и 2), в которых ходят ползунки и белый шарик (*G*, рис. 3). Верх крышки прорезан тремя прямоугольными отверстиями, симметрично расположенными по диаметру: одна — в центре крышки, а две — по краям на противоположных концах диаметра. Эти три отверстия открываются и закрываются посредством ползунка,двигающегося в специальных направляющих (*H*, рис. 2). На ползунке имеются два

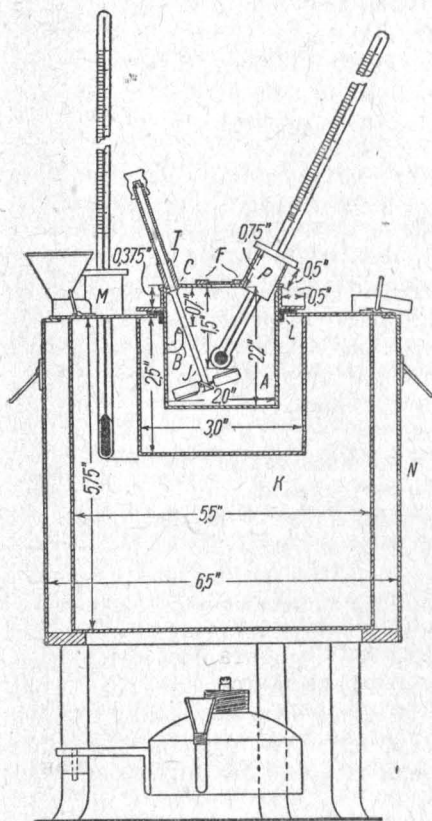


Рис. 1.

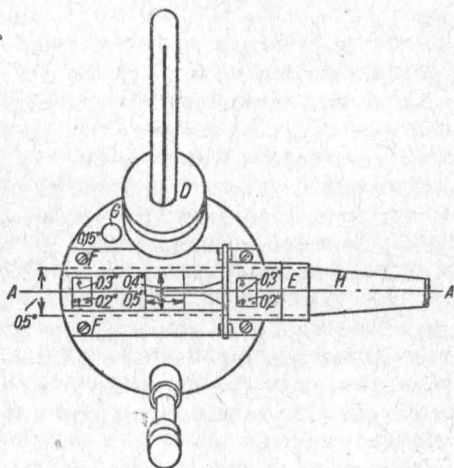


Рис. 2.

отверстия, одно из которых всегда попадает на среднее отверстие в крышке, а другое на одно из крайних. Движение ползунка ограничено специальными ограничителями, а его длина и расположение отверстий таковы, что при направлении движения кнаружи отверстия в крышке одновременно и полностью открываются, а при направлении движения внутрь они оказываются полностью закрытыми.

Цапфы, поддерживающие испытательную лампу, укреплены так, что лампа, смонтированная на цапфах, имеет свободу качания. Лампа снабжена носком, содержащим фитиль, и установлена так, что, когда ползунок движется, открывая отверстия в крышке, качающаяся лампа захватывается иглой, установленной на ползунке,

и наклоняется над средним отверстием так, что при нахождении носка лампы в нижнем положении его оконечность пересекается нижней кромкой крышки. Пламя занимает среднее положение в отверстии.

Соответственно установленная газовая горелка может заменить лампу.

Муфта термометра имеет форму отрезка трубы и вмонтирована по диаметру, вправо от диаметра, по которому расположены отверстия, и установлена под таким углом, что шарик термометра приходится прямо под центром крышки и на должном расстоянии от нее.

Белый шарик, по размерам которого должны определяться размеры испытываемого пламени, монтируется на видном месте на крышке.

Материалы. Все части, за исключением шарика, латунные или томпаковые. Шарик — из слоновой кости или другого соответствующего материала.

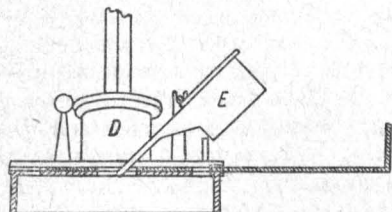


Рис. 3.

Крышка снабженная взбалтывателем. На крышке должен иметься взбалтыватель, который входит в масляную чашку и предназначен только для густых материалов.

Пустотелая трубка (I, рис. 1) установлена на диаметрально противоположной расположению термометра стороне крышки; ее длина и угол установки таковы, что шток взбалтывателя оставляет свободным указатель уровня нефти, и лопасти работают ниже указателя. Трубка установлена как можно ближе к наружной стороне крышки.

Взбалтыватель (J, рис. 1) состоит из круглого стержня с припаянными серебром на одном конце лопастями или лопаточками. Хомут укреплен на стержне таким образом, что последний, будучи вставлен снизу в пустотелую трубку, выдается в масляную чашку на надлежащую длину. Верхний конец стержня сделан более тонким и имеет нарезку.

Длинная втулка, имеющая внутреннюю резьбу и головку с насечкой, наглухо навинчена на верхний конец стержня. Длина втулки такова, что ее нижние заплечики соприкасаются вплотную с верхним концом пустотелой трубки, оставляя возможность свободного вращения взбалтывателя без заметного вертикального разбега.

Цилиндрический клин с плоской головкой предусмотрен для вставки в плоскую трубку, когда смеситель не находится в действии.

Материал — латунь или томпак.

Нагревательный сосуд. Нагревательный сосуд или ванна (K, рис. 1) состоит из двух плоскодонных сосудов, помещенных концентрически один в другой и припаянных наверху к плоскому медному кругу, с наружным диаметром большим, чем больший из сосудов, и меньшим по своему внутреннему диаметру, чем меньший из сосудов. Пространство между обоими сосу-

дами таким образом совершенно закрыто и представляет собой водяную рубашку.

Эбонитовое или фибровое кольцо (L , рис. 1) прямоугольного сечения установлено в отверстие в центре плоского круга, образующего крышку ванны, и, когда аппарат в действии, масляная чашка вставляется внутрь и ее фланец опирается на фибровое или эбонитовое кольцо, так что масляная чашка оказывается расположенной в центре нагревающегося сосуда. Эбонитовое или фибровое кольцо удерживается на месте посредством шести маленьких винтиков, головки которых утоплены во избежание контакта между ванной и масляной чашкой.

Разрезная муфта (M , рис. 1), подобная таковой же, находящейся на крышке, но установленная вертикально, дает возможность ввести в пространство, заполненное водой, термометр. Воронка для наполнения и трубка для перелива также сообщаются с водяным пространством через крышку, на которой устроены две кольцеобразные ручки.

Ванна устанавливается в цилиндрическую медную рубашку (N , рис. 1), помещаемую на чугунном треножнике и снабженную снаружи двумя ручками.

Диаметр наружной рубашки $6,5 \pm 0,1$ дм.

Спиртовая лампа. Спиртовая лампа предназначена для повышения температуры воды в ванне, но для этой цели могут быть применены и другие источники, допущенные Департаментом торговли.

Термометры. Термометров устанавливается два: один — для определения температуры воды в ванне, другой — для отметки температуры вспышки.

Способ для определения температуры вспышки масел, вспыхивающих ниже 90°Ф ($32,22^{\circ} \text{Ц}$). Для работы аппарат должен быть установлен там, где нет движения воздуха или тяги.

Нагреваемый сосуд или водяная ванна наполняется путем наливания воды через воронку до тех пор, пока вода не будет литься через носок сосуда. Температура воды в начале испытания должна быть не ниже 130°Ф ($54,44^{\circ} \text{Ц}$); к водяной ванне в течение всего испытания не прилагается тепла ни от какого источника. Когда опыт выполнен и желательно произвести другое испытание, водяная ванна опять должна быть доведена до 130°Ф ($54,44^{\circ} \text{Ц}$), что может быть сделано за промежуток времени, пока нефтяная чашка опораживается, охлаждается и вновь наполняется веществом, подлежащим испытанию. Затем производится следующее испытание.

Если применяется нефтеиспытательная лампа, то она должна быть подготовлена следующим образом. Фитиль должен быть плоский, лампа наполняется сурепным маслом. Пламя должно быть $0,15''$ диаметром, за чем можно следить по показаниям белого шарика на крышке масляной чашки. Эта величина пламени должна поддерживаться все время.

Когда ванна доведена до соответствующей температуры, чашка (пустая) помещается на место так, чтобы хорошо был освещен пока-

затель уровня нефти, а затем нефть, предназначенная к испытанию, наливается в нее до тех пор, пока жидкость не достигнет уровня указателя, укрепленного в чашке. Перед началом опыта должна быть измерена температура нефти и доведена приблизительно до 60°F ($15,56^{\circ}\text{C}$). Крышка с закрытыми отверстиями помещается на чашку и вплотную прижимается краями в ванну, после чего чашка ставится в ванну сосуда, в котором производится нагревание, причем должны быть приняты все меры предосторожности, чтобы не смочить нефтью стенок чашки. Термометр на крышке чашки должен быть приведен в соответствующее положение и погружен в чашку, причем так, чтобы положение его не могло ни в коем случае измениться. Когда термометр приведен в соответствующее положение, скала его должна быть обращена к оператору.

Затем испытательную лампу помещают на свое место на крышке чашки. Когда температура достигнет 60°F ($15,56^{\circ}\text{C}$), испытание должно быть начато. Необходимое при испытании пламя должно пускаться в действие по одному разу на каждый градус подъема следующим образом.

Ползунок держится отодвинутым, пока метроном, установленный на 75—80 ударов в минуту, ударит три раза, а с четвертым ударом он закрывается. Взамен метронома может быть применен 24" маятник, который должен отсчитывать удары примерно с той же скоростью.

Способ определения температуры вспышки для масел, вспыхивающих между 90 и 120°F ($32,22^{\circ}$ — $48,89^{\circ}\text{C}$). Воздушная камера, окружающая нефтяную чашку, должна быть на глубину 1,5" наполнена холодной водой, а нагревающийся сосуд или ванна наполняется обычным путем, но тоже холодной водой. Лампа должна быть помещена под аппаратом и там держится в течение всего опыта; температура нефти повышается на 2 — $2,25^{\circ}\text{F}$ (1 — $1,5^{\circ}\text{C}$) в минуту, испытание проходит, как изложено в предшествующем разделе, за исключением того, что испытательное пламя должно быть впервые применено, когда температура достигнет 80°F ($26,67^{\circ}\text{C}$).

Способ определения температуры вспышки твердых нефтяных смесей. По постановлению Совета, твердые нефтяные смеси должны испытываться в аппарате Абеля следующим образом.

Твердое вещество должно быть нарезано цилиндрами в 1,5" длины и диаметром 0,25", посредством пробочного сверла или другого режущего инструмента с соответствующим внутренним диаметром. Эти цилиндры должны быть помещены в чашку испытательного аппарата в вертикальном положении в таком количестве, чтобы совершенно заполнить чашку. Цилиндры могут соприкасаться друг с другом, но не должны быть сжимаемы настолько, чтобы терять свою форму.

Пять или шесть цилиндров в центре должны быть укорочены до 0,5" (12—13 мм), чтобы оставить место для термометра.

Воздушная ванна аппарата должна быть на глубину 1,5" (ок. 35 мм) наполнена водой. Водяная ванна должна быть доведена

приблизительно до 75° Ф (23,89° Ц) и в этой температуре удерживаться.

Теперь чашка должна быть помещена в воздушную ванну, и температура должна подниматься до тех пор, пока термометр в нефтяной чашке не покажет 72° Ф (22,22° Ц), тогда должно быть введено пламя.

Если вспышки не получится, эта температура должна поддерживаться в нефтяной чашке в течение 1 часа; по истечении этого времени пламя опять применяется.

Если вспышка будет иметь место, то к такой твердой смеси должны быть применимы постановления соответствующего приказа Департамента.

Точное описание деталей и частей аппарата установлено нефтяным законом 1928 г. Оно содержится также и в том труде, из которого заимствовано описание аппарата и процедуры исследования.

Иногда применяется термин «температура (точка) возгорания». Под этим разумеют температуру, при которой жидкость выделяет достаточное количество паров для того, чтобы они загорелись при применении огня и затем уже продолжали гореть, т. е. чтобы достаточное количество паров продолжало выделяться после первоначального возгорания без дальнейшего приложения тепла (подобно ранее описанному случаю с нефтью). Эта температура может быть различной для одной и той же жидкости, в зависимости от ее объема, величины сосуда и т. д. Действительная температура «точки возгорания» жидкости, зависящая от различных условий, не так важна, как температура вспышки, которая является «константой» для данной жидкости. Температура вспышки дает наиболее низкую температуру, при которой может возникнуть опасность.

Воспламеняющиеся или взрывчатые смеси

Пары воспламеняющихся жидкостей, смешиваясь с воздухом, способны к возгоранию, если процентное соотношение их будет лежать внутри определенных границ. Вне этих пределов, т. е. когда смесь слишком «слаба» или слишком «крепка», возгорания произойти не может. Границы эти колеблются в зависимости от условий температуры, давления и размеров сосуда или помещения, в котором смесь заключена, а также в соответствии с направлением распространения пламени в горизонтальном направлении, вверх и вниз. Поэтому определенной картины дано быть не может, но последующие данные могут быть приняты за средние границы для паров названных жидкостей.

Процент паров в воздухе

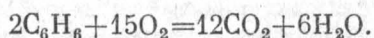
	нижний предел	верхний предел
Бензол	1,5	8,0
Этиловый спирт	3,5	16,0
Эфир	2,0	17,5
Ацетон	2,25	11,75
Сероуглерод	2,0	40—50

Это—пределы для «воспламеняющихся» или «возгорающихся» смесей. Вне этих пределов воспламенение смеси будет протекать слишком медленно для того, чтобы вызвать взрыв. Взрывчатые смеси ограничены более узкими пределами.

Повышение температуры воспламеняющейся или взрывчатой смеси, как правило, расширяет пределы воспламеняемости или взрывчатости; такое же явление имеет место и в случае повышения температуры; повышение давления также может превратить воспламеняющуюся смесь во взрывчатую.

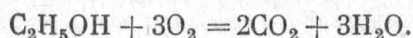
Расчет по составлению теоретически точной смеси может быть произведен при помощи соответствующих уравнений.

Так, в случае бензола:



На 2 объема паров бензола требуется 15 объемов кислорода или 71,6 воздуха. Пары бензола в смеси поэтому составляют 2,72%. Легко видеть, что теоретически правильная смесь для бензола лежит ближе к нижнему пределу, чем к верхнему, и это справедливо для большинства паров.

В качестве другого примера возьмем пары винного спирта:

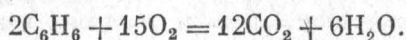


На 1 объем паров винного спирта требуется 3 объема кислорода или 14,3 воздуха. Паров спирта в смеси следовательно будет 6,53%.

Расчет веса жидкости для получения взрывчатой смеси

При исследовании причин взрыва или пожара зачастую возникает вопрос о количестве жидкости, потребном для образования возгорающейся смеси в данном пространстве. Чаще всего возникает вопрос о количестве присутствующих паров.

Возьмем опять пример с бензолом:



Легко видеть, что на 156 г бензола требуется 480 г кислорода. Помня, что молекула газа занимает 22,25 л при нормальной температуре и давлении, легко соответствующим расчетом найти, что 480 г кислорода занимают 333,75 л, что равно 1592 г воздуха, т. е. 56 куб. фут. Таков будет состав теоретически правильной смеси. И действительно, необходимо малое количество бензола для образования воспламеняющейся смеси с подобным же количеством воздуха — всего 100 г бензола. Таким образом очевидно, что очень малое количество летучей жидкости способно сделать температуру опасной. Много взрывов, зачастую с тяжкими исходами, явились результатом осмотров с открытым огнем внутренности бочек или баков, в которых ранее была нефть или другая летучая жидкость, или вследствие применения вблизи них паяльных ламп. Для создания

взрывчатой смеси достаточно несколько большее количество жидкости, чем ее потребно для смачивания стенок вместилища.

Нужно помнить, что тяжелые пары жидкостей, введенные в воздушное пространство (например, путем распыливания жидкости в помещении) рассеются равномерно в атмосфере лишь через определенный промежуток времени. Поэтому, если путем расчетов будет установлено, что жидкость недостаточно летуча для того, чтобы произошла смесь ее паров с воздухом, то вполне может оказаться, что местные скопления горючей смеси будут иметься в различных частях комнаты. Пары углеводородов плотны, склонны висеть на низком уровне и рассеиваются очень медленно в воздухе. Пары гексана например (составной части легкого газаolina) имеют плотность примерно в три раза большую, чем воздух, и тяжелее паров тех углеводородов, которые употребляются в качестве растворителей и составной части моторного топлива.

Давление паров

Под давлением паров жидкости понимается давление, оказываемое при данной температуре парами, выделяемыми жидкостью. Так, если некоторый объем жидкости в замкнутом пространстве (при атмосферном давлении) имеет давление паров 3 фн./кв. дм., то давление воздуха будет 11 фн. (принимая атмосферное давление равным 14 фн./кв. дм.). Давление паров жидкости возрастает вместе с температурой до тех пор, пока не будет достигнуто такое давление, при котором жидкость закипает. Если сравнить давление двух жидкостей при определенной температуре, то полученные результаты будут некоторым показателем их сравнительной летучести. Сравнение не дает абсолютных указаний, так как давление паров двух жидкостей может не возрастать в одинаковой степени при равном повышении температуры, хотя температуры их кипения могут и не быть очень различны.

Температура (точка) воспламенения

Для того чтобы составные части воспламеняющейся смеси вступили в реакцию, необходимо, чтобы определенный объем (он может быть очень мал) был нагрет до соответствующей температуры. Реакция выделяет тепло и это тепло является причиной нагревания соседних частиц смеси, заставляя их вступить также в реакцию, и т. д. до тех пор, пока реакция не распространится по всему объему.

Если первый маленький объем смеси будет нагрет значительно выше низшей температуры, при которой начинается реакция, то последняя будет развиваться настолько быстро, что покажется мгновенной. Если же температура источника горения будет низка по сравнению с «температурой воспламенения» смеси, то должно пройти определенное время, прежде чем появится пламя. Это явление носит название «отставания воспламенения».

Нейлор и Уилер¹ нашли, что в случае смеси метана с воздухом, содержащей 6,5% метана, когда температура источника тепла была

¹ C. A. Naylor and R. V. Wheeler, Safety in Mines Research Board; Technical Paper, № 9.

700°, отставание достигало 11 сек., а при температуре 1175° — только 0,01 сек.

Составные части воспламеняющейся смеси вступают в реакцию очень медленно при температуре низшей, чем температура воспламенения. Вследствие медленного развития реакции выделенное тепло будет рассеиваться, температура не будет повышаться и пламя не появится. Если температура смеси будет несколько повышена, то может произойти ускорение реакции, и потери в последнем случае будут большие, чем можно допустить для того, чтобы смесь нагрелась. Если температура смеси будет повышаема и далее, то в конечном счете будет достигнуто такое состояние, когда тепло, выделяемое единицей смеси, будет количественно больше, чем отдача тепла, и тогда реакция будет развиваться с повышающейся быстротой, пламя наконец появится и вся смесь вступит в реакцию.

Низшей точкой воспламенения смеси будет та температура, до которой смесь или часть ее должна быть повышена, чтобы произошла быстро ускоряющаяся реакция.

Действительно «кривая ускорения реакции» будет резко повышаться в случаях с наиболее воспламеняющимися смесями; иначе говоря, если источник воспламенения имеет недостаточную температуру, чтобы вызвать действительное воспламенение смеси в короткое время, он будет способен вызвать медленную реакцию между ее составными частями в продолжение длительного периода времени. Промежуточные условия могут быть осуществлены только в очень узких температурных пределах.

Изменение температур воспламенения. Температуры воспламенения смесей горючих паров с воздухом не являются определенными температурами, такими, как например температура кипения жидкости, а колеблются в широких пределах, подобно температурам воспламенения газов с воздухом. Условия, оказывающие влияние на ту температуру, при которой произойдет возгорание, представляют комбинацию следующих факторов: состав смеси, температура, давление, помещение или пространство или сосуд, в котором содержится смесь, природа источника возгорания (т. е. будет ли это пламя, искра и т. д.) и направление, в котором зажигающее пламя склонно распространяться по смеси. Для некоторых жидкостей такой температурный интервал, при котором произойдет воспламенение, может быть установлен. Нужно, конечно, помнить, что температура воспламенения — это та температура, до которой должна быть поднята часть смеси, и не смешивать ее с температурой источника воспламенения (будет ли это пламя, искра, нагретая поверхность¹ и т. д.). Температура этих источников воспламенения очевидно характеризуется более высокими цифрами.

Повышение давления смеси обычно ведет к понижению температуры воспламенения; смесь, например, паров бензина с воздухом будет иметь более низкую температуру воспламенения, если ее

¹ При воспламенении от нагретой поверхности представляет затруднение различение температур жидкости и поверхности ввиду их непосредственной близости.

предварительно сжать, скажем, еще на 5 атм. против атмосферного давления. Температура воспламенения может быть понижена и при замене воздуха кислородом.

Можно думать, что смесь, наиболее близкая к теоретической, будет иметь и наиболее низкую температуру воспламенения.

Нэйлор и Уилер, однако, показали, что это не всегда так.

Например, для пентана (углеводорода состава C_5H_{12}) получаются следующие величины для температуры воспламенения:

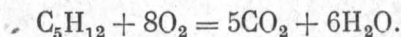
Процентное содержание

пентана в воздухе 1,50, 2,75, 3,75, 5,30, 7,65.

Точка воспламенения

(градусы) 548, 520, 502, 486, 476.

Правильная смесь может быть рассчитана из уравнения:



Следовательно на 1 объем пентана требуется немного менее чем 40 объемов воздуха. «Правильная» смесь пентана и воздуха будет содержать немного более 2,5 % углеводорода.

Воспламенение смесей воспламеняющихся паров или газов с воздухом

Воспламенение может вызвать:

1. Пламя.
2. Соприкосновение смесей с горячей поверхностью.
3. Введение горячих газов в смесь.
4. Адиабатическое сжатие.
5. Электрическая искра или искра, получаемая от трения.
6. Выпуск смеси из узкого сопла под высоким давлением.

Обычные источники возгорания — такие, как пламя или электрические искры, вообще говоря, имеют значительно более высокую температуру, чем температура воспламенения паровоздушной смеси, так что для возгорания достаточен даже сравнительно слабой силы источник (например искра от запальной свечи в моторах, работающих на бензине), так как тепло, передаваемое или сообщаемое смеси, окажется достаточным для повышения температуры такого количества ее до температуры воспламенения, — в результате полное воспламенение смеси.

1. *Пламя.* Обычно получающееся пламя бывает заметной величины и его температура значительно выше температуры воспламенения паровоздушной смеси и оно находится в соприкосновении со смесью в течение некоторого промежутка времени. Эти условия необходимы для того, чтобы вызвать воспламенение, так как пламя нагревает холодную смесь до температуры воспламенения путем передачи и излучения тепла. Некоторые виды пламени имеют слишком низкую температуру. Большинство же обычных видов пламени имеет температуру достаточно высокую для того, чтобы вызвать воспламенение,

если состав смеси лежит внутри определенных границ (указанных уже ранее).

2. Воспламенение от соприкосновения с нагретой поверхностью.

На практике такое воспламенение часто возникает при соприкосновении взрывчатой смеси с раскаленной выхлопной трубой двигателя внутреннего сгорания. Вследствие накалиемости и большой поверхности трубы, приходящей в соприкосновение со смесью, получается чрезвычайно быстрое воспламенение. Поверхность обладает свойствами катализатора, вызывая реакцию между газами или парами; такого же рода явление происходит и на поверхностях котлов.

При определении температуры поверхности возникает вопрос, что следует подразумевать под термином «красный накал». В действительности эта температура для различных веществ различна, хотя не в такой степени, как можно было бы предполагать.

Чуть заметный красный накал начинается при температуре в 500° ; при повышении температуры тело, проходя через смежную с ней стадию легкого красного накала, достигает красного свечения при температуре около 850° . Так как температура возрастает, то красное свечение переходит в желтое ($1\,050^{\circ}$), желтое — в белое ($1\,400$ — $1\,500^{\circ}$). Выше этой температуры имеет место яркий белый накал, переходящий при дальнейшем повышении температуры в голубовато-белый.

Накаленная даже до слабой красноты поверхность является опасной в случае соприкосновения со смесью воздуха с парами углеводородов. Известны взрывы, получавшиеся при вставлении раскаленных заклепок в стенки вместилищ, содержавших смеси, например в пустые нефтяные баки, содержавшие небольшое количество жидкости (остаток).

3. Воспламенение горячими газами.

Горячие газы, например дымовые газы, просачиваясь в атмосферу горючей смеси, воспламеняют ее, если окажутся в состоянии поднять ее температуру до того, как охладятся сами и будут слишком разбавлены смесью. Если температура газов близка к температуре воспламенения смеси, то охлаждение и разбавление произойдут прежде, чем достаточное количество смеси достигнет температуры воспламенения. В общем найдено, что температура газов должна быть значительно выше температуры воспламенения смеси. Нужно помнить, что действительная температура воспламенения будет меняться в зависимости от условий, например от состава смеси, давления, количества смеси, соприкасающейся с источником воспламенения, и других факторов, которые трудно предвидеть. Утечка горячих газов во взрывчатую смесь должна поэтому рассматриваться как опасное явление.

4. Воспламенение при адиабатическом сжатии.

Если газ сжат, то часть затраченной на это работы проявляется в виде тепла. Если газ представляет взрывчатую смесь, давление поднято достаточно высоко и потери тепла (проводимость) невелики, температура может повыситься до точки воспламенения. Это явление имеет место в двигателях Дизеля, работающих на тяжелых горючих, где воздух сжимается, и вдувается тонкая струя горючего, воспламеняющаяся при сжатии воздуха.

5. а) *Воспламенение от электрических искр.* Температура электрических искр выше температуры обычного пламени, но может случиться, что искра будет не в состоянии воспламенить взрывчатую смесь. Такое явление может произойти вследствие слишком быстрого проскока электрической искры, так что «контакт» тепла, выделяемого искрой, со смесью будет длиться чрезвычайно короткое время. Поэтому необходима определенная интенсивность искры, т. е. должны быть достаточны вольтаж и ампераж. Насколько сильна должна быть искра, это зависит от ряда условий, например от природы точек или поверхностей, между которыми она проскакивает, от состава смеси, температуры и давления паро- или газовой смеси. Для искры данной силы существует определенная величина давления смеси (оно может быть и ниже атмосферного), ниже которой воспламенения не получится; с другой стороны, если давление слишком велико, то искра не будет проскакивать. Таким образом для искры данной силы существует некоторое оптимальное давление.

Искры, возникающие в результате короткого замыкания в обычных электрических установках, будут достаточно сильны для того, чтобы зажечь газовую или паровую смесь. Знание необходимой силы искр от слаботочных установок, например электрических звонков, телефонных сетей, позволило конструировать более безопасные установки в угольных коях, где имеется значительная опасность взрыва.

5. б) *Искры, обусловленные статическим электричеством.* За последние годы произошел ряд взрывов горючих смесей в результате действия статического электричества. В последнее же время, в частности, с момента введения в широкое пользование летучих воспламеняющихся жидкостей, трактуемый вопрос привлёк внимание исследователей. Конечно, получение электрической искры, как электрического явления, в результате трения твердых материалов, было известно в очень давние времена и подвергалось неоднократным исследованиям, но лишь сравнительно в недавнее время стали производиться систематические исследования природы электрических разрядов, получающихся, например, при протекании жидкости по трубам. Долазелек был одним из первых, кто произвел количественное исследование предмета¹. Когда жидкость, являющаяся плохим проводником, протекает по трубам, заряд появляется и в жидкости и в трубе, если она изолирована. Долазелек работал с эфиром и бензолом, которые он пропускал по трубам из разных металлов и с различной скоростью. Он заземлял трубы, изолировал вместилища и измерял заряд, получающийся в жидкости. При пропускании бензола по медной трубе со скоростью 1 м в секунду в жидкости получился положительный заряд в 1 000 в., а при скорости 2 м в сек. заряд уже был 2 000 в. Железо дало высокий потенциал: 2 000 в. при скорости жидкости 1,3 м в сек. и 3 000 в. при 2,5 м в сек.

Долазелек нашел, что напряжения в 500 в. обычно достаточно для образования искры надлежащей силы, чтобы произвести воспламенение взрывчатой смеси (в условиях его опытов).

¹ Dolazelek, Jour. of the Soc. of Chem. Industry, 1913, 128.

Дальнейшие исследования по этому вопросу производились недавно в лабораториях Shell-Mex, Ltd в Шеллхэвене ¹. В этих опытах была поставлена задача установить потенциал приемного резервуара, а не жидкости. Вместилище было изолировано, а проволока от него была заземлена после пропуска через искровой разрядник, длина которого могла быть измерена и менялась. В результате опытов было обнаружено, что искры длиной до $\frac{1}{25}$ дм. (ок. 1,2 мм) получаются, когда скорость течения достигает 16,8 фт. (ок. 4,3 м) в сек. Заряд резервуара почти не зависел от рода испытываемой жидкости, независимо от того, был ли это бензин или керосин.

Заряд увеличивался:

а) от более продолжительного времени пропускания жидкости по трубам (т. е. пропускалось большее количество жидкости в приемный резервуар);

б) от увеличения быстроты движения жидкости при прохождении по трубам.

Пригнанный на конце трубы резиновый рукав, в 6 фт. (1,8 м) длиной, увеличивал заряд. Это практически проверялось от времени до времени. Ханор ² отметил случаи, когда резиновый трубопровод был применен для наполнения подземного резервуара из вагона-цистерны. Некоторое количество бензина было пролито на землю, когда статический заряд, получившийся в трубе, вызвал искру, проскочившую к заземленному предмету и воспламенившую пары.

Теплая и сухая атмосфера благоприятствует проявлению статического электричества, а при описанном случае температура была около 90° Ф (32,22° Ц).

Возникает вопрос, чем вызываются эти статические заряды, столь опасные на практике. Большинство учтенных случаев произошло в Америке при температуре, значительно более высокой, чем обычно наблюдается в этой стране.

Опасность значительно уменьшается при заземлении всех труб и вместилищ, а там, где применяются резиновые или парусиновые рукава, — путем армирования посредством проволоочной спирали, проходящей по всей длине рукава (с внутренней стороны), — необходимость, вызываемая диэлектрическими свойствами резины. Труднее избавиться от зарядов, возникающих в жидкости, но, как правило (исключая жаркий и сухой климат), заряд стремится утечь, если все металлические предметы, с которыми жидкость соприкасается, будут заземлены.

Взрывы случаются и на предприятиях, занимающихся чисткой тканей, где ткани промываются в бензине в чанах или железных баках, — и это происходит даже в тех случаях, если чаны (или баки) заземлены. Взрывы эти происходят при удалении тканей из аппара-

¹ G. S. Taylor and S. H. Makepeace, Home Office Report, 1925, № 1804.

² C. Hanor, Chemical and Metallurgical Engineering, 1924, XXXI, 5.

тов вследствие искр, проскакивающих из тканей в заземленные металлические части. Государственным управлением предложено ¹, чтобы между остановкой машины и выниманием тканей из аппарата прошел некоторый промежуток времени, достаточный для того, чтобы заряд из ткани удалился.

Статические заряды, возникающие от трения между твердыми поверхностями, пожалуй, являются наиболее частой причиной пожаров, обусловленных возгоранием воспламеняющихся смесей. Такие заряды получаются при пробегании приводных ремней по деревянным шкивам, а также и тогда, когда разматываются катки тканей, — вследствие трения возникает статический заряд. Прорезиненные ткани очень склонны к этому, в особенности, когда они свежие и мягкие. Часто бывает необходимо пропускать после разматывания такие ткани через ванны, содержащие летучие воспламеняющиеся жидкости, например при пропитке парусины — парафинировании ее, прорезинивании и окраске. Даже если заряд получился в ткани, все же искра может проскочить между тканью и металлическими частями, и, если паров летучей жидкости имеется в воздухе достаточное количество, что случается довольно часто, может случиться взрыв.

Гораздо легче снять заряд статического электричества с этих твердых веществ, чем с жидкостей, так как заряд располагается на поверхности и, следовательно, может быть собран посредством заземленной проволоки или цепи, свободно висящей против ткани, после того как ткань пройдет, или когда она будет подвергаться процессу, при котором может образоваться статический заряд. Эти проволоки и т. п. должны быть устроены таким образом, чтобы они входили как можно в более плотный контакт с тканями, так как поверхности тканей являются плохими проводниками.

Там, где имеется большая возможность появления статического электричества, может оказаться необходимым увлажнение воздуха парами или струей воды до 70%-ного насыщения.

Одно время к опасностям, возникающим в результате появления зарядов статического электричества, проявлялось скептическое отношение; несомненно, однако, что воспламенения и взрывы горючих летучих жидкостей вызываются действием статического электричества. Во многих случаях искры были даже видимы и слышимы, и теперь уже нет никаких сомнений в том, что искры вызывают воспламенение.

Возгорание от искр, получаемых при трении (неэлектрических). Такие искры, возникающие при трении, достаточны для того, чтобы вызвать воспламенение (простейший пример — возгорание от искр, производимых кремнем в бензиновой зажигалке). Воспламенение от таких искр, хотя и редко, но причиняет взрывы и потому не может быть оставлено без внимания.

¹ Memorandum on Dry Cleaning (Fact. Dept. Home Office, 1924, № 824).

Коуард и Уилер¹ пользовались для опыта трением металлических частей. При опыте применялся гремучий газ, имеющий обычно более высокую температуру воспламенения, чем пары бензола. При трении песчаника о сталь были вызваны искры достаточной интенсивности для воспламенения углеводородных паров. Эти искры представляют раскаленные частицы металлического железа или окиси железа; температура, созданная трением, оказалась достаточной для того, чтобы окислить железо; при этом выделялись тепло и свет.

¹ H. P. Coward and R. V. Wheeler — Safety in Mines Research Board, Technical Paper, № 8, 16.

Глава XI

ЖИДКОСТИ (продолжение)

Классификация воспламеняющихся жидкостей. Парафины. Олефины. Бензол (C_6H_6). Толуол ($C_6H_5CH_3$). Этиловый спирт (C_2H_5OH). Метиловый спирт (CH_3OH). Этиловый эфир ($C_2H_5-O-C_2H_5$). Ацетон ($CH_3-CO-CH_3$). Сероуглерод (CS_2). Синильная кислота (HCN).

Классификация воспламеняющихся жидкостей

Жидкости по их роли и важности с точки зрения пожарной опасности могут быть разделены на следующие категории.

1. *Углеводороды*, объемлющие и ароматические и алифатические соединения. Первые включают: бензол, толуол, ксилол, их гомологи и смеси, содержащие эти углеводороды в различных пропорциях.

Вторые включают в себе огромное количество веществ, находящихся в различных сортах бензина, керосина, газойля и нефти.

Алифатические углеводороды включают:

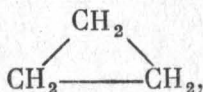
1. Соединения «открытого ряда» (с открытой цепью):

а) парафины, из которых первые пять газообразны: метан, этан, пропан, нормальный бутан и изобутан. Общая формула парафинов $C_n H_{2n+2}$. Температура кипения повышается с возрастанием молекулярного веса;

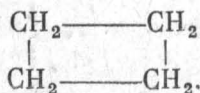
б) олефины, первым в ряду которых является «маслородный газ» (этилен) (C_2H_4). Последующие члены этого ряда газообразны. Их общая формула $C_n H_{2n}$;

в) углеводороды группы ацетилен. Представитель их ацетилен. Их общая формула $C_n H_{2n-2}$. Первые два члена этого рода газообразны при обыкновенной температуре.

2. Соединения циклического или замкнутого ряда. Например триметилен



тетраметилен (циклобутан)



II. Спирты (алкоголи), эфиры, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, из которых первые четыре группы, равным образом как многие из остальных, содержат в своей молекуле кислород, а также углерод и водород.

III. Галогидные производные углеводородов.

IV. Жидкости, не входящие в перечисленные классы, например сероуглерод, некоторые органические кислоты, фенолы, синильная кислота и металлоорганические вещества, как например цинкметил и тетраэтилсвинец.

Наиболее распространенные и важнейшие жидкости будут рассмотрены более подробно.

Парафины

П а р а ф и н ы. Общая формула их C_nH_{2n+2} . Из этой группы — метан, этан, пропан и изобутан газообразны при обыкновенной температуре. Температуры кипения и плавления растут одновременно с возрастанием молекулярного веса. Таким образом метан имеет температуру кипения -164° , этан -93° , тогда как температура кипения пентана (C_5H_{12}) 36° , гептана (C_7H_{16}) $98^\circ,4$ и нонана (C_9H_{20}) $149^\circ,5$. Температура кипения таким образом все время возрастает и, наконец, в гексадекане ($C_{16}H_{34}$) мы имеем соединение, являющееся твердым веществом при обыкновенной температуре (температура плавления 18°).

Парафины имеются в обычных бензинах, начиная от пентана и кончая нонаном, в количествах, различающихся в зависимости от целей использования — освещение, авиация и т. д. (см. «Бензин»).

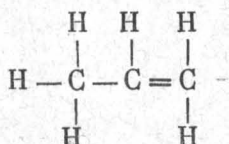
Парафины стойки в отношении реагентов. При воздействии света хлор образует с ними замещенные производные, а при воздействии азотной кислоты образуются нитропарафины.

Олефины

О л е ф и н ы. Общая формула их C_nH_{2n} . Из этой группы углеводородов этилен (C_2H_4), пропилен (C_3H_6) и бутилен (C_4H_8) при обычной температуре газообразны: этилен кипит при -103° и бутилен при температуре от $-5^\circ,5$ до $+2^\circ,5$. Этилен имеется в светильном газе и является одним из главных «носителей» света в горящем светильном газе. Этилен может быть извлечен из светильного газа посредством поглощения дымящей серной кислотой. Подобно парафинам температура кипения олефинов растет с молекулярным весом, и высшие соединения представляют собой при обычной температуре твердые воскообразные вещества.

Олефины горят гораздо более дымящим пламенем, чем парафины.

Олефины являются ненасыщенными углеводородами; структурная формула пропилена, например, такова:



Бензол

Удельный вес 0,880, температура кипения 80,5, температура вспышки ниже обыкновенной температуры, температура затвердевания 5°,4¹; пределы воспламеняемости в воздухе при обыкновенной температуре от 1,5 до 8%.

И с т о ч н и к и. Бензол (C_6H_6) присутствует в газах, полученных в результате высокотемпературной перегонки каменного угля, например в доменной и газовойрабатывающей практике; эти производства являются его главными источниками. Первый более важен, так как теперь бензол обычно не получается из светильного газа. Бензол изолируется из доменного газа при пропускании последнего через газоочистители, содержащие тяжелое каменноугольное масло, в котором растворяются и бензол и его гомологи, или при пропускании газа через твердый поглотитель, например гель кремневой кислоты (силикагель) или активированный уголь. Из нефти его получают посредством фракционной перегонки с применением или без применения пара; из твердых поглотителей бензол извлекается путем продувания пара через них — пар и пары бензола при этом сгущаются.

Из сырого бензола (состоящего из ароматических углеводородов), получаемого вышеприведенным способом, выделяют чистый бензол. Некоторое количество бензола получается от перегонки каменноугольных смол.

П р и м е н е н и е. В промышленности бензол применяется главным образом:

- 1) как топливо для двигателей внутреннего сгорания,
- 2) как растворитель (например в жировой промышленности и в производстве водонепроницаемых материалов,
- 3) как отправная точка при производстве бесчисленного количества органических веществ, применяемых в производстве красителей, тонких химикалий (чистых реактивов), фармацевтических препаратов, пищевкусных эссенций и т. д.

Для употребления в качестве топлива и растворителя, как правило, не требуется применения чистого бензола; вполне пригодна смесь бензола и его гомологов, известная под общим названием «бензола»*.

Соответственно процентному (объемному) содержанию бензола, бензолы обозначаются как бензол 50, бензол 60, бензол 90. Бензол, применяемый в моторах, содержит некоторое количество толуола, добавленное для понижения его температуры замерзания, которая для чистого бензола равна примерно 5°. Как горючее для мотора, он обладает ценными свойствами антиклопфера.

Для производства чистых реактивов применяется чистый бензол.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. В отношении пожарной опасности бензол можно считать равным по опасности бензину или

¹ Для чистого бензола. Температура затвердевания технического бензола обычно ниже.

* В английском языке бензол называется «бензеном», а смесь его с гомологами — «бензолом» (Прим. перев.).

даже более опасным, несмотря на то, что температура кипения его 80,5 (или почти такова же, как температура кипения этилового спирта), а начальная точка кипения обычного торгового бензина лежит между 40 и 50°; бензол (как и бензин) обладает очень эффективным давлением паров при обычной температуре. Пределы воспламеняемости почти те же, что у этилового спирта.

Торговые бензолы не имеют такого «хвоста», как бензин, т. е. они не содержат такого большого количества кипящих при высокой температуре частей, границы испарения их узки. Соответственно с этим, если бензол загорается, то теплота заставляет жидкость испаряться быстрее, и пожар быстро усиливается. Горящий бензол освобождает большие количества углерода, и таким образом получаются большие количества дыма и сажи, которые затрудняют тушение пожара.

Торговый «бензол», подобно чистому бензолу, имеет свои производные¹. Он состоит из гидридов бензола (получающихся путем присоединения водорода) с температурами кипения, лежащими в пределах от 65 до 170°, и соединений, возникающих в результате замещения водорода бензола каким-либо алкилом; важнейшими из этих соединений являются толуол и ксилол. Торговый «бензол» таким образом представляет сложную смесь веществ, хотя и не в такой степени, как многие нефтепродукты.

Толуол (метилбензол)

Удельный вес 0,871 при 15°, температура кипения 110—111°, температура затвердевания ниже —90°, температура вспышки ниже обыкновенной температуры.

Толуол ($C_6H_5CH_3$), подобно бензолу, бесцветная жидкость приятного запаха. Он имеет более высокую температуру кипения, чем бензол. Его точка затвердевания ниже, следовательно примесь его к моторному бензолу позволяет предохранить горючее от замерзания.

Толуол получается из бензола или каменноугольной смолы путем фракционной перегонки. Чистый толуол применяется в производстве химических реактивов и при производстве взрывчатых веществ, например тринитротолуола (ТНТ).

Благодаря более высокой температуре кипения толуол несколько менее опасен в пожарном отношении, чем бензол.

К с и л о л ы. Наряду с толуолом следует упомянуть ксилол — диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$, имеющий три изомера. Температура кипения 137—142°. Ксилолы присутствуют в каменноугольной смоле.

Этиловый спирт

Молекулярный вес 46,05, температура кипения 78°.

С в о й с т в а. Этиловый спирт (C_2H_5OH) часто называется просто спиртом. Это — бесцветная жидкость с характерным запахом. Растворяется в воде во всех пропорциях. Обычный технический спирт

¹ Таким образом в «бензоле 50» чистый бензол может не быть главной составной частью.

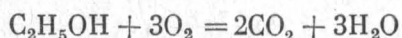
(за исключением так называемого «абсолютного» спирта) содержит различные количества воды.

Температура замерзания спирта очень низка — около -112° (для «абсолютного» спирта). Его удельный вес 0,794 при 15° . Прибавление воды к спирту вызывает определенное сокращение объема, т. е. объем смеси меньше суммы объемов воды и спирта. Удельный вес смеси спирта с водой не может быть высчитан простым вычислением, а потому определять его следует или посредством специальных таблиц или путем практических измерений.

Температура вспышки чистого спирта лежит между 11 и 12° . Добавление воды повышает точку вспышки. Крепчайший спирт, который может быть получен путем простой перегонки, содержит 95% спирта по весу, его температура вспышки лежит около 15° . Когда требуется спирт более крепкий, чем 95%-ный, применяются химические способы удаления воды (негашеная известь, глицерин). Более слабые водноспиртовые смеси, т. е. содержащие меньшее количество спирта, имеют более высокие температуры вспышки, немного выше 23° .

Спирт при наличии достаточного количества воздуха горит бледным голубым пламенем. При снижении поступления воздуха получается несколько коптящее пламя.

Из уравнения



можно видеть, что 6,53% спиртовых паров в воздухе будут образовывать теоретически правильную смесь.

Границы воспламеняемости паров в воздухе лежат между 3,5 и 10%. Температура воспламенения смеси паров спирта с воздухом от 500 до 590° .

Слабый спирт, как напиток, был известен в отдаленной древности, но до открытия принципа перегонки он не мог быть получен в концентрированном состоянии.

Государственными законами ограничивается применение спирта для обычных промышленных целей (силовые установки); он может применяться с жесткими ограничениями для лабораторных работ. Главным денатуратором служит сырой древесный спирт, состоящий из метилового спирта и различных количеств ацетона, метилацетона и следов пиридина.

Обыкновенный денатурированный (прибавлением метилового спирта) спирт содержит 10% древесного спирта и не менее чем 0,375% продуктов перегонки минеральных масел. Удельный вес его должен быть не менее 0,800, пропорция воды в пределах от 5 до 10%.

Для некоторых промышленных целей разрешаются денатурированные спирты с наличием только 5% древесного и совершенно свободные от минеральных масел.

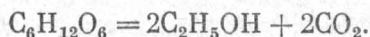
В целях обложения акцизом растворы определяются по «крепости» — по проценту спирта «определенной крепости», содержащегося в них; 13 объемов спирта «определенной крепости» при 51° Ф равны по весу 12 объемам воды. Это соответствует 49% или немного более абсолютного алкоголя (по весу). Термин

получил свое начало от давно вышедшего из употребления испытания. Спирт наливался поверх небольшого количества пороха и подносился огонь. Если порох загорался, спирт считался «сверх установленного», а если не загорался — «ниже установленного».

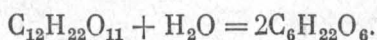
Спирты называются так по количеству градусов, содержащихся в них выше или ниже «установленной крепости». Следовательно, спирт 15° сверх «установленной крепости» будет содержать 85% объемных чистого спирта и 15% воды при 60° Ф (15,56° Ц).

Способы получения. Спирт с давних времен получался как продукт брожения сахаристых веществ, вызываемого энзимами, имеющимися, например, в дрожжевых грибах.

Действие этих энзимов заставляет сахар распадаться на спирт и углекислоту:



На 180 частей сахара получается следовательно 92 части спирта. В случае тростникового сахара «инверсия» обусловлена особым рода ферментом — «инвертазой» или добавлением разбавленной минеральной кислоты; тростниковый сахар при этом превращается в инвертированный сахар:



На практике обычно исходят из крахмала, получаемого из картофеля, маиса, пшеницы, ячменя и других хлебных злаков. Отходы сахарного производства, например, меласса, имеют широкое применение. Отходы (растворы), получающиеся при производстве бумаги из древесных опилок, также способны к спиртовому брожению. Для более полного ознакомления с этим вопросом рекомендуется обратиться к специальной литературе.

Опасности. На перегонных заводах, складах и т. д. при обращении со спиртом должны быть приняты меры предосторожности, аналогичные тем, которые приняты в отношении летучих углеводов (предохранение от открытого огня, электропроводка и общие меры предосторожности). Хотя спирт и растворим в воде, но горящий спирт будет всплывать на поверхность воды, так что потребуются некоторое время для достаточного смешения их.

Пламя от смеси спирта и воды (или спирта, всплывшего поверх воды) будет иметь температуру ниже, чем пламя, даваемое при горении чистого спирта; обусловлено это присутствием испаряющейся воды и нахождением паров воды в пламени. Когда количество водяных паров становится достаточно велико, пары спирта становятся негорючими. Горящий спирт, всплывший на поверхность большого водного потока (скажем, реки), хотя сперва и будет гореть, но вскоре гаснет, во-первых, от наличия в пламени водяных паров, получающихся в результате смешивания спирта с водой, и, во-вторых, вследствие охлаждающего действия воды, постепенно смешивающейся со спиртом.

Денатурированный «метилированный» спирт с пожарной точки зрения несколько опаснее, так как вследствие наличия метилового

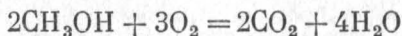
спирта и некоторого количества ацетона температура вспышки спирта значительно понижается.

Спирт и денатурат встречаются во многих местах: на перегонных заводах, химических и аптекарских складах, фармазаводах, на производствах чистых реактивов и фотографических препаратов, красителей, парфюмерных заводах и т. д.

Метиловый спирт

Молекулярный вес 32,03, удельный вес 0,797 при 15°, температура кипения 66°, температура вспышки 9°.

Из уравнения



можно видеть, что теоретически правильная взрывчатая смесь паров метилового спирта (CH_3OH) с воздухом будет содержать приблизительно 12,26% паров.

Получение. Метиловый спирт долгое время получался при сухой перегонке дерева. Полученный в результате перегонки продукт состоял из смолистого остатка и подсмольной воды, содержащей уксусную кислоту, ацетон и метиловый спирт; подсмольная вода нейтрализовалась известью и подвергалась перегонке. Полученная смесь ацетона и метилового спирта вторично перегонялась и разделялась; более летучий ацетон отгонялся, а сырой (неочищенный) метиловый спирт, как менее летучий, оставался. [Ацетон получался также путем нагревания уксуснокислого кальция, образовавшегося в результате нейтрализации уксусной кислоты.]

В последние годы метиловый спирт стал производиться синтетически. Водород и окись углерода нагреваются до высокой температуры, достигающей при некоторых процессах 400°; процесс ведется при высоком давлении и в присутствии катализатора. Одним из продуктов реакции является метиловый спирт. Полученный этим способом метиловый спирт называется «метанолом».

Подобно этиловому спирту, метиловый спирт растворим в воде во всех пропорциях. Он гораздо опаснее благодаря его низким температурам кипения и вспышки. При получении метилового спирта сухой перегонкой дерева цена на него была выше цены этилового спирта, имевшего ограниченное промышленное применение. Метиловый спирт является важнейшим денатурирующим средством для этилового спирта, когда тот применяется в промышленности. Он гораздо более ядовит — и в жидком и парообразном состоянии, — чем этиловый спирт.

Метиловый спирт находит широкое применение в производстве фармацевтических препаратов и тонких химикалий, как растворитель и как «носитель» радикала CH_3 (например в производстве бромистого метила). Употребление его как горючего для освещения и в силовых установках допустимо, но его низкая калорийность (в молекуле его половину веса составляет кислород, тогда как этиловый

спирт содержит 34,7% его), делает его малоценным в этом отношении.

Сырой и неочищенный метиловый спирт («древесный спирт») может содержать некоторый процент ацетона (температура кипения 56°), который повышает его опасность по сравнению с чистым веществом, вследствие понижения температуры кипения и вспышки.

Подобно алкоголю, метиловый спирт растворим в воде и обладает свойством всплывать при горении.

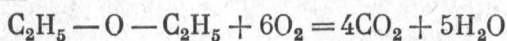
Этиловый эфир

Удельный вес 0,720 при 15°, температура кипения 35°, молекулярный вес 74,08, плотность паров 37,04. Эфир ($C_2H_5-O-C_2H_5$) немного менее чем в 2,5 раза тяжелее воздуха.

О п а с н о с т ь. Эфир является одной из опаснейших из наиболее часто встречающихся жидкостей. Его температура вспышки много ниже 0°. При обычной температуре он обычно выделяет пары. Кипение его проявляется с особой резкостью, и кипячение эфира представляется операцией, которую следует проводить с большой осторожностью (посредством горячей воды или пара); открытое пламя никогда не применяется.

В отличие от спирта эфир не смешивается с водой и слабо растворим в ней; поэтому горящий эфир будет плавать на поверхности воды.

Из уравнения



следует, что теоретически правильно составленная взрывчатая смесь паров эфира с воздухом содержит 3,38% (объемных) эфира.

Подобно парам нефти, пары эфира вследствие высокой плотности имеют тенденцию распространяться на значительные расстояния, не смешиваясь с воздухом; низкая температура кипения эфира обуславливает обильное выделение паров (в большом объеме) при разлинии жидкости. Поэтому необходимой и основной предосторожностью при обращении с эфиром является предохранение его от открытого огня или каких бы то ни было других источников возгорания где-либо поблизости, так как пары, как отмечено было выше, способны распространяться на неожиданно большие расстояния (в особенности под действием ветра или тяги воздуха) и воспламеняться при соприкосновении с пламенем или искрой.

Стоит только воспламениться части эфира (или паров, выделяемых им), как получившееся тепло окажется достаточным для того, чтобы быстро заставить кипеть всю жидкость, и, следовательно, размеры пламени будут возрастать с поразительной быстротой.

Нет, пожалуй, надобности говорить, что обращение с эфиром требует гораздо больших предосторожностей, чем с нефтью. Ни капли больше того количества, чем потребно для какого-либо отдельного процесса, не должно находиться одновременно в помещении; хранить эфир надо отдельно. Необходимо соблюдать большую предосторожность при переливании эфира из одного сосуда в другой, так как

при этом выделяются не только большие количества паров эфира, но, кроме того, жидкость благодаря своей большой подвижности легко может быть пролита.

Температура воспламенения паров не особенно низка ¹, но даже малое пламя или искра (значительно меньшие, чем для углеводородных паров) достаточны для того, чтобы произвести воспламенение.

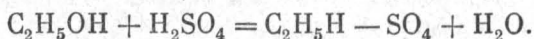
Пары эфира неспособны к самовозгоранию в воздухе. Во многих случаях, когда предполагалось, что произошло самовозгорание паров, более тщательные исследования показали, что распространившиеся пары пришли где-нибудь в соприкосновение с пламенем. Т. Х. Гант ² отмечает, что под действием солнечных лучей в течение определенного периода в парах могут образоваться взрывчатые вещества, благодаря присутствию которых могут произойти случаи возгорания или взрывы.

Эфир наиболее опасная из всех жидкостей в отношении статического электричества. Более чем какая-нибудь другая жидкость эфир склонен к возгоранию при так называемом «шоке», происходящем при внезапном выпуске находящихся под сильным давлением паров в воздух.

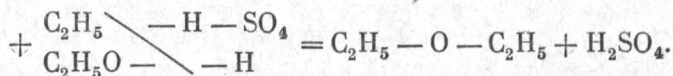
Эфиру также свойственно явление, известное под названием «суб-воспламенение» или «холодное пламя».

Величайшие предосторожности должны быть приняты при хранении эфира. Помещение для хранения должно быть как можно более холодным. Давление паров эфира при обыкновенной температуре значительно, и теплота может повысить его до такой степени, чтобы выбить пробки или втулки и разорвать на части стеклянный сосуд. В силу этого не нужно допускать, чтобы солнечные лучи попадали на контейнер. Образование самовоспламеняющихся веществ под действием солнечных лучей уже было отмечено. Искусственное освещение безусловно не должно вводиться внутрь складского помещения.

Эфир обычно получают в результате взаимодействия между серной кислотой и этиловым спиртом. При нагревании смеси серной кислоты с этиловым спиртом образуется «серно-винная кислота».



Если еще добавить спирта, то серная кислота рекомбинируется и образуется эфир:



На практике спирт и серная кислота смешиваются вместе и нагреваются до 140—145°. При добавлении свежего спирта через воронку, эфир испаряется. Полученный таким способом, он не очищен и требует очистки и повторной перегонки.

¹ Обычно около 300—400°, но в некоторых условиях была отмечена и столь низкая, как 190°.

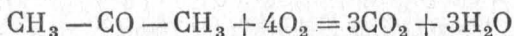
² Т. Н. Гант — Chemical Age, 1920, 495, II.

Важным шагом вперед является то, что пары спирта для получения эфира пропускаются через смесь «серновинной кислоты»¹. Пары после прохождения через щелочный очиститель пропускаются через ректификационную колонку для возвращения паров спирта перед пропуском в конденсатор.

Ацетон

Диметилкетон. Удельный вес 0,795, молекулярный вес 58,05; температура кипения 56°, температура вспышки—ниже обыкновенной температуры, плотность паров 29—почти вдвое больше плотности воздуха.

Из уравнения



видно, что на 1 объем ацетона требуется 19,1 объема воздуха и что теоретически правильная взрывчатая смесь ацетона с воздухом содержит 4,97% ацетона.

Способы получения. Промышленное получение ацетона основано главным образом на двух процессах:

- а) сухой перегонке дерева;
- б) брожении крахмалистых веществ.

Первый способ — старейший из двух; до недавнего времени он был единственным способом для получения ацетона. Об этом способе достаточно было сказано ранее (см. «Метиловый спирт»). Ацетон при этом процессе получался из двух источников: первый — прямое получение в результате сухой перегонки; второй — из уксусной кислоты (получаемой в результате сухой перегонки дерева). Далее идут нейтрализация известью и нагревание, в результате чего получаются ацетон и углекислый кальций.

Получение ацетона при брожении — процесс сравнительно новый и получивший широкое применение лишь во время войны. Вместе с ацетоном получается бутиловый спирт; последний применяется при производстве сложных бутиловых эфиров (эстеров), широко применяющихся в производстве нитроцеллюлозных лаков. При брожении в больших количествах выделяются водород и углекислота.

В этом процессе (процесс Феррибаха) маис сбраживается со специальными культурами; продуктами ферментации, как уже сказано, являются ацетон и бутиловый спирт. Смесь маиса и воды сначала стерилизуется в баках паром под давлением 30 фн., чем предотвращается возможность получения какого-либо иного брожения, кроме желаемого. Затем смесь направляется в бродильные чаны и добавляется специальная культура. В продолжение процесса брожения температура держится при 37° при легком давлении выделяющихся водорода и углекислоты. Брожение продолжается 30 — 36 час., после чего все содержимое бродильных чанов направляется посред-

¹ S. Masfarard, Journ. of the Soc. of Chem. Industry, 1920, XXXIX, 305 T.

ством пара в перегонные кубы, где в результате перегонки разделяются бутиловый спирт и ацетон.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь. Пожарная опасность, возникающая в связи с процессом, обусловлена, во-первых, наличием ацетона и его паров (что можно сравнить с аналогичным процессом на винокуренных заводах) и сильной летучестью ацетона и, во-вторых, наличием газов, выделяющихся при брожении. В равной мере следует принимать соответствующие предосторожности и при хранении ацетона — прочность труб и соединений необходима не только в связи с пожарной опасностью, но и для предотвращения потери ценного продукта. Выделяемые газы состоят приблизительно из равных количеств углекислоты и водорода с легкими следами паров ацетона; несмотря на то, что процент углекислоты столь высок, он все же недостаточен для того, чтобы сделать газы невоспламеняющимися. Газ может быть применен в качестве топлива, как дополнительное средство для покрытия потребностей завода в этом отношении. Конечно, его не будет достаточно для покрытия всех потребностей завода. Что касается горелок, котлов и т. д., то все они непременно должны быть удалены из перегонных цехов; газ проходит на большое расстояние по трубам и нужны соответствующие меры предосторожности против утечки ¹.

Большинство опасностей, связанных с процессом перегонки, аналогично опасностям, связанным с винокуренным производством, однако, вследствие особой летучести продуктов перегонки, возникают и особые опасности.

Заводы, где происходят эти процессы, должны быть новы и оборудованы согласно современным требованиям; тогда только и могут быть созданы соответствующие условия, необходимые с точки зрения пожарной безопасности. Полнейшая чистота, потребная при процессе, также является благоприятным моментом.

Можно утверждать, что ацетон в общем представляет те же опасности, что и самая легкая нефть; те же самые меры предосторожности должны быть приняты и при его хранении и применении.

В промышленности ацетон находит себе применение главным образом в качестве растворителя; он применяется при производстве кордита; нитроцеллюлоза также растворяется в нем. Ацетон применяется как растворитель камфоры при производстве целлулоида, а также при изготовлении чистых реактивов. Применяется ацетон также и как растворитель ацетилен.

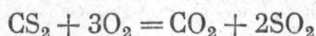
Сероуглерод

Молекулярный вес 76,12, удельный вес жидкости 1,29 при 0°, температура кипения 46°, плотность паров 38,6. Сероуглерод таким образом почти втрое тяжелее воздуха.

¹ Более полно о процессе — см. A. Gill, Journ. of the Soc. of Chem. Industry, 1919, XXXVIII, 273 T.

С в о й с т в а. Сероуглерод (CS_2) — подвижная жидкость с характерным неприятным запахом.

Из уравнения



видно, что теоретически правильная взрывчатая смесь паров сероуглерода с воздухом содержит приблизительно 6,53% (объемных) паров сероуглерода. В действительности процесс взрыва несколько сложнее.

Пределы воспламеняемости очень широки.

Температура воспламенения паров очень низка (120° в воздухе).

Температура вспышки ниже обыкновенной температуры.

Сероуглерод не смешивается с водой и лишь очень немного растворяется в ней.

С п о с о б ы п о л у ч е н и я. Технический сероуглерод получается путем действия серы на раскаленный докрасна углерод. Углерод нагревается в реторте, а сера, расплавляемая отходящими газами, поступает в реторту в потребном количестве. Летучий сероуглерод сгущается в охлаждаемых водой приемниках. Сероводород может находиться как загрязнитель в водяных парах. Газы обычно пропускаются для очистки через масляные очистители. Сероуглерод очищается повторной перегонкой.

В некоторых производствах вместо серы берется серный цвет. Последний помещают под ложным дном реторты и пропускают пары сквозь раскаленный древесный уголь ¹.

Пары сероуглерода, всегда увлекают с собой некоторое количество серных паров. Часть их сгущается наверху реторты и стекает обратно, а некоторое количество сгущается вместе с сероуглеродом. Эту часть извлекают дополнительной перегонкой, проводимой обыкновенно посредством пара.

Пары сероуглерода очень ядовиты и должны быть приняты серьезные предосторожности против возможности утечки их из реторты при загрузке; необходимо поэтому снабжать ее соответствующими предохранительными клапанами. Вследствие низкой температуры воспламенения сероуглерода необходимо принимать предосторожности против утечки горячих паров, которые самовозгораются при соприкосновении с воздухом. Точно так же нужно остерегаться просачивания воздуха внутрь.

Сероуглерод получается ныне также и в электрических печах, хотя и старые способы производства в большом ходу.

Сероуглерод имеет большое применение в промышленности. Его главным потребителем в настоящее время, пожалуй, является производство искусственного шелка.

В значительных количествах он идет для вытяжки масла из семян. Вследствие присущей ему ядовитости необходимо удалять самым тщательным образом малейшие его следы из масла или из выжимок, предназначенных в пищу. В качестве растворителя сероуглерод

¹ A. J. Caddik, Chemical Age, 1928, XIX, 536.

находит себе применение в резиновой и кожевенной промышленности.

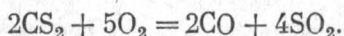
Пожарная опасность. Связанная с применением сероуглерода пожарная опасность может быть обусловлена:

- 1) низкой температурой вспышки;
- 2) низкой температурой кипения, и сильным выделением паров при обыкновенной температуре;
- 3) высоким давлением его паров при обыкновенной температуре; давление сказывается на стенках и пробках сосудов, содержащих жидкость, если дают ей возможность нагреваться;
- 4) низкой температурой воспламенения его паров. Соприкосновения с струей пара, находящегося под высоким давлением, достаточно для того, чтобы вызвать воспламенение; в летнее время достаточно также действия солнечного тепла на незащищенную железную оболочку;
- 5) сильной ядовитостью его паров;
- 6) одним из продуктов его горения является двуокись серы — удушливый газ.

Зажженный сероуглерод трудно поддается тушению; даже применение пены приносит малые результаты, если жидкость успела разгореться (следствие низкой температуры кипения сероуглерода). Как и в случае эфира теплота его горения будет заставлять жидкость улетучиваться, а низкая температура воспламенения его паров делает вполне возможным взрыв, что может иметь место во время пожара.

В отношении сероуглерода должны быть применены те же самые предосторожности как в отношении хранения его, так и недопущения действия солнечных лучей на него. Известны случаи разрыва бутылей, подвергшихся такому действию, и как результат этого, — возникновение пожара.

Стьюарт и Бред показали, что известное количество окиси углерода получается при взрыве разбавленной смеси сероуглерода с воздухом (2,5—4%):



В результате реакции появляется 25—30% окиси углерода, 40—60% превращаются в уголекислоту и сернистый газ, а часть сероуглерода остается неразложившейся. Отсюда ясно, что продукты такого взрыва очень ядовиты.

Синильная кислота

Молекулярный вес 27.

Свойства. Синильная кислота (HCN) — очень летучая жидкость (температура кипения 26°), обладающая запахом горьких миндалей. Пары ее горючи и сильно ядовиты. Будучи зажжены, пары горят, образуя воду и уголекислоту и освобождая азот:



Получается синильная кислота при действии кислоты на цианид или ферроцианид:



Даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет синильную кислоту из ее солей; следовательно, соли синильной кислоты, будучи подвергнуты воздействию задымленной атмосферы, начнут выделять пары кислоты.

Пары синильной кислоты в высшей степени ядовиты: концентрация 3 частей на 100 частей воздуха смертельна (смерть наступает быстро). Таким образом они обладают почти такой же ядовитостью, что и сероводород¹, взятый в той же концентрации.

Две капли безводной кислоты — смертельная доза.

Пары кислоты применяются для истребления вредителей (паразитов) в частности на кораблях. Температура кипения кислоты столь низка, что давление ее паров при обыкновенной температуре высоко.

Хранение жидкой синильной кислоты представляет большие опасности, так как при определенных условиях жидкость «полимеризуется», иначе говоря, молекулы соединяются, образуя более крупные молекулы. Такая полимеризация сопровождается выделением тепла, и таким образом давление паров может возрасти до опасных пределов. В особенности это легко происходит при наличии щелочей металлов и железа. Поэтому щелочи не должны быть в абсорбентах, применяемых в цилиндрах, содержащих синильную кислоту.

В качестве меры предосторожности можно рекомендовать добавление незначительного количества другой кислоты (уксусной) (0,05—0,1%)².

О п а с н о с т и. Синильная кислота представляет опасность:

а) в связи с ее горючестью и легкостью выделения из солей кислоты цианистого натрия, цианистого калия и цианистого кальция, являющихся распространенными предметами торговли. Поэтому хранение солей синильной кислоты вблизи всяких кислот и таких солей кислоты, как бисульфаты, опасно. Они должны предохраняться от действия влаги и конечно от воздействия атмосферы;

б) вследствие ядовитости паров. Пары кислоты не обладают раздражающими свойствами, вследствие чего незаметно для себя можно дышать смертельно ядовитой атмосферой. Действие паров чрезвычайно сильно и быстро сказывается — смерть наступает вскоре после нескольких вдохов отравленного воздуха, если только человек не покинет немедленно отравленной атмосферы.

Для заполнения респираторов, применяемых для дыхания в атмосфере этих паров, могут применяться едкие щелочи, способные быстро поглощать пары кислоты, вследствие чего эти респираторы оказываются вполне надежными в употреблении. В настоящее время применяются специальные щелочные смеси.

¹ Однако при более низких концентрациях пары синильной кислоты ведут к смертельному исходу быстрее, чем сероводород.

² Fourth Report of the Gas Cylinders Research Committee.

Глава XII

МИНЕРАЛЬНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Сырая (неочищенная) нефть. Бензин. Керосин. Тяжелые масла. «Связанные масла».

Сырая неочищенная нефть

Сырая неочищенная нефть чрезвычайно различна по своему составу: она состоит, главным образом, из смесей углеводородов и небольших количеств других веществ, например соединений серы. Иногда в ней присутствует и вода в различных количествах.

Углеводороды включают соединения с «открытой цепью» (парафины, олефины и углеводороды группы ацетиленов) и с «замкнутой цепью» (ароматические).

Неочищенная нефть включает в себе ряд продуктов, выделяемых путем перегонки, начиная от газов, растворенных в нефти, бензина и газойля, керосина, газойля (или легкого дизельного масла) и кончая тяжелыми топливными и смазочными материалами (маслами). Количество различных фракций в нефти широко варьирует в зависимости от ее источников. Фракция, способная быть употребленной в качестве бензина, в большинстве случаев не превышает 10—20%. Основная же масса нефти включает в себе керосин, дизельные и смазочные масла.

Пожарная опасность. Пожарная опасность нефти варьирует в зависимости от ее состава, но ввиду того, что большинство сортов натуральной нефти содержит легкие фракции, температура вспышки не превышает обычной температуры, т. е. подобна бензину. Несмотря на то, что число легких фракций ограничено, тяжелые нефти, как правило, не идут в торговлю и, ввиду ценности легких фракций, нефть обычно «обогащается». Остатки от перегонки нефти зачастую идут как топливо, без дальнейшего фракционирования. Впрочем, сырая нефть, содержащая ощутимый процент летучих углеводородов, может иметь и торговое употребление.

Поэтому наибольшие опасности от сырой нефти могут иметь место на нефтепромыслах, нефтеочистительных заводах, нефтескладах и при перевозке; главная опасность, конечно, обусловлена наличием легких фракций.

Продукты перегонки нефти

Способы перегонки нефти различны, в зависимости от продуктов, которые желательно получить. Таким образом, когда желательно получить легкое «моторное масло» (бензин, газойль), перегонка производится при 120°, а легкие масла получаются в результате перегонки

при температуре более высокой, чем для керосина. В случае тяжелой нефти перегонка может производиться при температуре 150° с соответствующим отделением разных сортов керосина.

Легчайший продукт перегонки — газообразен при обычной температуре; извлекается он путем охлаждения и сжатия. Он может быть добавлен к более тяжелым фракциям для увеличения их летучести. Газы, выделяемые из нефтяных скважин, подвергаются сжатию для получения легкого масла.

Жидкий пропан (т. кип. -45°) и бутан (т. кип. $+1^{\circ}$) рассылаются теперь в цилиндрах под давлением и применяются кое-где для домашнего отопления и освещения.

Большие количества газов, получаемых из скважин и в результате перегонки, подвергаются процессу, обратному «крекингу», для получения жидких углеводородов, что повышает получение моторного масла из нефтяных скважин.

Бензин

Пределы кипения этой фракции нефти простираются от 40 до 120° для легких масел и от 50 до $150-180^{\circ}$ — для тяжелых. 50% или более легких масел отделяется ниже 100° , а тяжелых — только $25-30\%$.

Температура вспышки различна, но для моторных масел она ниже обыкновенной (15°).

Температура воспламенения также различна, но в большинстве случаев она лежит между 475 и 550° .

Источники. Источниками моторного масла являются:

- 1) прямая перегонка сырой нефти;
- 2) «крекинг» (термическая обработка тяжелых нефтей под давлением в присутствии катализатора);
- 3) сгущение газов, выделяемых из скважин;
- 4) обработка несгущенных газов.

К этому следует добавить получение посредством «гидрогенизации», т. е. обработки тяжелой нефти водородом под действием тепла и давления в присутствии катализатора. Гидрогенизация применяется теперь для ожижения угля.

Пожарная опасность. Опасности, связанные с обращением и применением нефти, пожалуй, разобраны лучше, чем другие подобные же вопросы. Они возникают вследствие:

- a) летучести масла;
- b) относительно малого процента паров, необходимых для образования взрывчатой смеси с воздухом;
- c) большой плотности паров, способных распространяться и «течь» на большие расстояния, не рассеиваясь в воздухе, и образовывать горючую смесь с воздухом на значительном расстоянии от основного источника жидкости;
- d) легкости, с которой могут быть воспламенены пары маленьким пламенем или искрой.

О воспламеняемости нефтяных паров можно найти в разделе «Жидкости».

Керосин

Следующим более тяжелым продуктом перегонки (после бензина) является гарное масло или керосин. Границы перегонки этой фракции лежат приблизительно между 130 и 230°, но имеются и фракции, температура кипения которых на 7—8% ниже указанной, а также и фракции, температура кипения которых примерно настолько же выше указанной. Удельный вес керосина колеблется от 0,800 до 0,830. Температура вспышки керосина лежит выше 22,78°, она находится между 22,78 и 35°.

Температура воспламенения керосина значительно выше, чем температура вспышки, но, будучи нагрет до температуры воспламенения, керосин горит свободно и притом очень жарко, обычно гораздо более дымным пламенем, чем бензин.

В отношении представляемой им пожарной опасности он занимает промежуточное место между моторными маслами и тяжелым бензином.

Фракция, промежуточная между тяжелым моторным маслом и керосином, иногда называется испаряющимся маслом. Оно имеет применение в некоторых нагревательных печах и как горючее для определенных групп двигателей внутреннего сгорания, например для двигателей моторных лодок.

Могла бы возникнуть мысль, что нет необходимости отдельные нефтепродукты получать путем перегонки (фракционирования) сырой нефти, а можно было бы ограничиться крекинг-процессом (или обратным ему). Однако границы перегонки в этом случае уже, чем продуктов «прямой перегонки», если последние не будут, конечно, подвергнуты повторному фракционированию.

Тяжелые масла

Тяжелые минеральные масла состоят из сырой нефти, из которой удалены моторные масла и керосин. В некоторых случаях термин этот может быть приложен и к маслам, из которых отогнаны только легкие фракции.

Такие масла, естественно, менее опасны, чем сырая нефть. Температура вспышки масел, из которых удалены и керосин и моторные масла, колеблется между 80 и 100°¹. Следовательно, в этом отношении они не представляют опасности при обыкновенной температуре. Нагретое до достаточно высокой температуры масло выделяет пары, способные образовать взрывчатую смесь с воздухом. Если масло нагреть до температуры воспламенения и поджечь его пары, то горение будет продолжаться. Распыленное тяжелое масло также будет гореть, если его поджечь (пламенем).

Ткани, пропитанные тяжелым маслом (хотя бы и в небольшом количестве) будут свободно гореть. Сгущенные в туман пары тяжелого

¹ На практике, хотя температура кипения масла и может лежать около 250°, тем не менее оно может иметь температуру вспышки, лежащую значительно ниже, вследствие наличия следов легких фракций.

масла (это будет справедливо и для керосина) свободно могут быть зажжены даже небольшим пламенем.

Тяжелые масла употребляются главным образом в качестве топлива в котельных или в двигателях внутреннего сгорания типа дизель. В последнем случае обычно производится дополнительная перегонка; получаемая фракция называется газойлем. Границы перегонки газойля могут колебаться от 170 до 250—300°. Представляемая им пожарная опасность не на много больше, чем в случае тяжелого масла, так как температура вспышки немного ниже, вследствие того, что оно содержит малое количество легких фракций, присутствующих в тяжелом масле, если керосин не полностью удален. До появления двигателей Дизеля тяжелое масло применялось главным образом для выработки газойля. Последний получался в результате падения капель масла на поверхность, нагретую до температуры 700—1 000° (кирпичная кладка или кокс). Масло, распадаясь, выделяет газ и в остатке получается пек или кокс. Для хранения в газгольдерах газ подвергается сгущению, причем отделяется смесь жидких углеводородов и остается стойкий газ. Если газ предназначен для прямого употребления, этого обыкновенно не делается. Применялся он (до некоторой степени применяется и теперь) для обогащения каменноугольного или водяного газа, чтобы таким образом повысить их калорийность.

Предосторожности. Когда тяжелое масло применяется как котельное топливо, температура в топке будет значительно выше температуры кипения или воспламенения его; соответственно с этим следует применять меры предосторожности против того, чтобы количество масла, больше чем распылено для сжигания, не вошло в контакт с воздухом или поверхностью, нагретой выше этой температуры.

1. Масло не должно течь в топку самотеком, а подается под давлением.

2. Соединение труб должно находиться наверху питающего резервуара, чтобы предотвратить таким образом истечение нефти через трещины в трубах.

3. Насосы должны быть так устроены, чтобы, когда они не работают, нефть не могла всасываться к горелкам.

Никакого открытого огня, конечно, не должно быть допущено в помещении, где хранится или употребляется нефть, а также вблизи насосов и баков.

«Связанные масла»

Этот термин применяется к животным и растительным маслам и жирам. В отличие от минеральных масел, представляющих смесь углеводородов, они являются глицеридами, т. е. представляют собой соединения, в которых водород жирных кислот заменен радикалом глицерина. Следовательно, их молекулы содержат кислород. Удельный вес «связанных масел» колеблется от 0,850 до 0,950.

Хотя некоторые из них и получают синтетически, все же главным источником их являются натуральные масла и жиры. В живот-

ном мире они образуют жиры, а в растительном масле содержатся в большинстве семян. Многие из них — твердые вещества при обыкновенной температуре, плавящиеся при нагревании.

Главные отличия их от минеральных масел:

1. Химический состав.

2. Они не поддаются перегонке при атмосферном давлении. Если их нагреть до температуры, при которой они могут перегоняться, они разлагаются с выделением едких паров. При температуре свыше 300° разложение заходит далеко; среди разнообразных летучих продуктов, получившихся в результате разложения, имеется углекислота; углерод отлагается. Иногда, например, в случае льняного масла, эти соединения могут самопроизвольно воспламениться.

Выделяющиеся из масел в результате их разложения под действием тепла пары — горючи и образуют взрывчатые смеси с воздухом.

3. Воспламеняющиеся пары не выделяются при обыкновенной температуре, т. е. они обладают высокой температурой вспышки.

4. Обработкой едкими щелочами растительные и животные масла и жиры могут быть омылены; в результате омыления масло распадается и получается мыло (представляющее собой калиевую, натриевую или кальциевую соль жирной кислоты) и глицерин.

5. Они обладают свойством поглощать кислород из воздуха, что приводит к явлению, известному под названием высыхания масел. Некоторые масла поглощают — малые, а другие — «высыхающие масла» — большие количества кислорода. Этим обусловлена главная пожарная опасность животных и растительных масел (она разбирается в разделе «Самовозгорание»).

6. Под действием микроорганизмов сложные эфиры глицерина могут разлагаться с образованием жирных кислот, — тогда, как говорится, масло «горкнет». Некоторые из этих кислот летучи и распространяют характерный для масла или жира запах.

Будучи подогреты до температуры горения, связанные масла дают продолжительное горение, разлагаясь подобно тяжелым углеводородам; имеет место сильное выделение сажи, в особенности при малом доступе воздуха.

П о ж а р н а я о п а с н о с т ь . Пожарная опасность от связанных масел вызывается следующими факторами.

1. Воспламеняемость, если температура повышается или если масла впитываются поглощающим материалом (сходство с тяжелыми углеводородами).

2. Воспламеняющиеся газы и пары (иногда самопроизвольно) выделяются маслами, нагретыми до температуры разложения. Эти пары, будучи продуктами разложения, не имеют такого химического состава, как первоначальное масло. Некоторые пары могут сгущаться, другие нет; особая опасность возникает в связи со стойкостью части продуктов разложения (воспламеняющихся газов). Масла, капающие на горячую поверхность, будут разлагаться подобным же образом.

3. Они поглощают кислород; в частности представляют опасность большие поверхности, пропитанные маслом, например ткани. Дере-

вянные предметы также сильно впитывают масло, и такие пропитанные маслом деревянные предметы представляют опасность, в особенности вблизи источника тепла ¹.

4. Разлагаясь под действием тепла, масло сильно вспенивается (кажущееся «кипение»). Это разложение протекает при температуре значительно более высокой, чем температура кипения воды; если вода попадает в такое масло (как это случается во время тушения пожара), то происходит сильное и взрыву подобное «разбрасывание» масла.

5. Связанные масла, подобно углеводородам, не смешиваются с водой; благодаря этому горящее масло плавает на поверхности воды.

В виду их высокой температуры вспышки, связанные масла не представляют опасности в отношении выделения воспламеняющихся паров при обыкновенной температуре. Однако эти масла все же могут иметь низкую температуру вспышки, так как в них иногда имеются подмеси неполностью удаленных углеводородов, применявшихся для вытяжки масел из семян.

Связанные масла часто употребляются в смеси с тяжелыми углеводородами в качестве смазочного материала. Опасность самовозгорания масляных отходов зависит от количества и природы (способности высыхания) имеющегося связанного масла.

П р и м е н е н и е. Масла и жиры имеют столь широкое применение, что их можно встретить почти всюду. Из многочисленных промышленных объектов, где они имеют применение, отметим лишь следующие:

Жиры, идущие в пищу.

Смазочные масла.

Мыла.

Типографские краски.

Краски и лаки.

Линолеум и клеенка.

¹ A. M. Cameron, Fire Risks in Industry, 17.

Глава XIII

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Классификация. Окисляющиеся вещества. Материалы, имеющие органическое происхождение. Хлопок. Бумага. Шерсть. Дерево. Азотсодержащие материалы животного и растительного происхождения. Углерод. Твердые углеводороды. Нафталин. Органические нитросоединения. Целлулоид.

Классификация твердых тел

С точки зрения пожарной химии твердые вещества можно разбить на:

а) Окисляющиеся вещества:

1. Материалы, имеющие органическое (растительное или животное) происхождение, и вещества, изготавливаемые из них, как-то: ткани, дерево, бумага, кости, каменный уголь.

2. Органические химикалии¹, твердые углеводороды.

3. Неметаллические элементы (например сера, фосфор).

4. Металлы.

5. Некоторые металлические соединения, включая сюда сульфиды, фосфиды и карбиды.

б) Окисляющие агенты, например нитраты, хлораты, хроматы, бихроматы, перманганаты и перекиси.

с) Вещества более или менее инертные с точки зрения их пожарной опасности, например кремнезем, силикаты, карбонаты, большинство сульфатов, хлориды, бораты и фосфаты. Хотя эти вещества и реагируют с другими с выделением тепла, но сами они не являются ни горючими, ни окисляющими агентами.

В их число следует включить большую группу природных и искусственных камней, употребляющихся для строительства и мощения. Они представляют интерес, главным образом, с точки зрения физических изменений, претерпеваемых ими, когда они подвергаются действию огня, хотя некоторые, например известняк и мрамор, претерпевают при этом также и химические изменения.

Окисляющиеся вещества: материалы органического происхождения

Органические вещества охватывают соединения углерода, хотя некоторые соединения, например карбонаты, карбиды и т. д., не рассматриваются, как органические вещества. Все материалы животного

¹ Некоторые из них, например нитросоединения, могут быть также и окисляющими агентами.

и растительного происхождения представляют комплекс большого числа углеродных соединений; многие из них были изолированы и в таком виде, или в смеси с другими, вошли в техническое употребление.

С точки зрения пожарной опасности ткани (состоящие главным образом из целлюлозы) и дерево, пожалуй, наиболее важны. Наиболее распространенные из этих материалов будут теперь рассмотрены.

Хлопок

Хлопок более чем на 90% состоит из целлюлозы и небольшого количества других органических тел. В чистом хлопке больший процент падает на долю целлюлозы. Вследствие этого хлопок является предпочтительным материалом для промышленного изготовления производных целлюлозы, например ацетатов и большого числа нитроцеллюлоз, в роде тех, что получили применение в производствах целлулоида и пироксилина. Используемая для этих целей целлюлоза должна быть исключительной чистоты, так как в противном случае продукт может быть химически неустойчивым, а в случае нитроцеллюлоз — возможны и гибельные результаты.

Хлопок, как известно, в высшей степени воспламеняющееся вещество. Это обусловлено его волокнистой структурой, позволяющей воздуху соприкасаться с большей поверхностью волокна. Легкость и быстрота, с которой разгорается рыхлая масса хлопка, всем известна. Ткань из хлопка, хотя и не в такой степени, как сам хлопок, сохраняет эти свойства в достаточной степени, чтобы сделать эти материалы опасными в пожарном отношении, даже если это свернутая ткань.

Воздушные пространства в хлопке, тонкое строение его волокон и то обстоятельство, что подобное строение обуславливает плохую проводимость тепла, создают возможность малого пожара внутри кип хлопка или даже свернутых кусков тканей, медленно распространяющегося внутри массы и питающегося в течение этого времени имеющимся в кипе воздухом до тех пор, пока огонь не прорвется наружу, где воздух вызовет разгорание пожара. Очень малая искра, попавшая в кипу или между кип, или масляное пятно, вызывающее самовозгорание, найдут достаточно воздуха для поддержания тления, так как тонкие волокна легко загораются. Тепло горения концентрируется вокруг той точки, где происходит горение. Таким образом, маленький огонь может держаться долгое время, «проедая» себе дорогу сквозь массу (зачастую концентрическими окружностями), причем дым и запах горения, которые помогли бы обнаружить пожар, задерживаются наружными слоями. Пожары сложенных или сваленных в кучи хлопчатобумажных тканей протекают подобным же путем. Небольшой кусок промасленного хлопка может легко самовозгореться и послужить отправной точкой пожара. Такой «пожар» может протекать так медленно, что в течение нескольких дней загоревшийся материал будет только дымить и пламя пожара не выбьется наружу. Пламя будет пробегать по отдельным волокнам, вспыхивая иногда энергично, когда путь огня будет пролегать по менее

плотным частям кипы или близко к поверхности. Случаи предполагаемого самовозгорания хлопка оказывались зачастую в действительности вызванными искрой, упавшей в хлопок и послужившей отправной точкой для горения такого рода.

Материалы, имеющие большие воздушные пространства, естественно, очень способны к впитыванию в себя различного рода жидкостей. Пожарная опасность, вызываемая впитыванием масел и смазочных материалов, разобрана в разделе «Самовозгорание».

Хлопок легко обугливается. Продолжительное воздействие температуры, не превосходящей температуры кипения воды, как бы кладет начало обугливанию: при $111-112^{\circ}$ и выше происходит необычайно быстрое потемнение материала (темнокоричневый цвет), а при $220-230^{\circ}$ происходит полное обугливание.

Углерод, полученный при низких температурах, гораздо более способен к окислению, чем полученный при высоких температурах и может быть пирофорным (см. стр. 154).

Из растительных волокон хлопок, пожалуй, наиболее опасен, затем следует джут.

Эмпирическая формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n — целое число).

Целлюлоза стойка по отношению к действию многих реагентов, отсюда ее применение для фильтровальной бумаги. Концентрированная серная кислота вызывает обугливание целлюлозы, а при действии концентрированной азотной кислоты получаются нитросоединения. Все материалы, содержащие целлюлозу, представляют опасность, коль скоро они пришли в соприкосновение с этими минеральными кислотами.

Бумага

Бумага (без наполнителей) состоит также из почти чистой целлюлозы. Сложенная в пачки бумага не представляется столь опасным материалом, как хлопок. Если же ее разбросать, то, как всякому известно, бумага становится легко возгорающимся материалом, что обусловлено ее тонкостью и большой поверхностью. Бумага, представляющая чистую целлюлозу, например фильтровальная бумага, становится коричневой при продолжительном воздействии на нее какого-либо источника тепла с температурой кипящей воды.

Шерсть

Шерстяные волокна, вообще говоря, менее опасны, чем хлопчатобумажные. Шерстяное волокно не состоит из целлюлозы, а является веществом, содержащим 16—17% азота. Сырая шерсть содержит некоторое количество жира или масла (приблизительно от 8 до 35%). Этот жир, однако, не опасен, его иодное число не бывает больше 27. Повышение температуры от окисления может быть опасно, если шерсть плотно упакована в кипы в несколько слоев, так что выделяющееся тепло не может улетучиваться. Пух или пыль от шерсти очень опасны, так как они очень легки и склонны к образованию в воздухе облака из пушинок; небольшого пламени достаточно в этом случае для возникновения пожара.

Шерсть не может обугливаться или разлагаться при столь низких температурах, как хлопок, с чем в этом отношении сходны другие продукты животного происхождения. Плохо обугленная шерсть является предметом, требующим наблюдения, так как она пропитана частично разложившимся маслом и с трудом гасится и обнаруживается ¹.

Дерево

Можно сказать, что с точки зрения пожарного риска дерево является одним из важнейших материалов в ряду тех, с которыми нам приходится иметь дело. Почти в каждом пожаре, которым охвачены здания неогнестойкой конструкции, дерево является главным из горючих, дающих пищу огню.

Дерево представляет собой комплекс очень многих веществ. Важнейшим из них, образующим «структуру» его, является целлюлоза. Количество целлюлозы может достигать 50% от веса сухого дерева. Имеется в нем также лигно-целлюлоза и лигнин.

Эти вещества родственны с целлюлозой, но гораздо сильнее подвергаются воздействию химических реагентов. В дереве присутствует также некоторое количество крахмала, а иногда и некоторое количество сахара, смол, резины и сложных эфиров высших спиртов; природа их и количество зависят от породы дерева. Присутствует и некоторое количество минеральных веществ, образующих золу при сгорании дерева. Содержание влаги в дереве велико и колеблется от 50% в свежесрубленных деревьях до 20% в лесопильном материале воздушной сухости. В зеленом дереве вода с растворенными в ней веществами заполняет ячейки дерева и внутренность трубчатых сосудов. Стенки ячеек и сосудов, образующие скелет дерева, состоят из целлюлозы и лигно-целлюлозы. Когда дерево высыхает, вода испаряется, но дерево сохраняет ячейчатое строение, причем внутренность ячеек заполняется воздухом. Благодаря этому дерево заметно легче воды, хотя твердая древесина дерева, конечно, тяжелее воды. Обнаружить это довольно легко, стоит только поместить кусок дерева в воду на продолжительное время: воздух постепенно вытеснится из ячеек, вода заполнит освобождающееся пространство, и дерево заметно погрузится в воду.

При быстром нагревании небольшого куска дерева в воздухе до температуры более высокой, чем температура воспламенения его составляющих (как например, при горении спичек), вещество дерева

¹ Шерсть до придания обычно промасливается. Для этой цели применяется «искусственное» масло (т. е. не натуральный жир шерсти). Эти масла, известные, как «пропиточные масла», могут быть очень опасны из-за риска самовозгорания, если применяется масло, легко поглощающее кислород; применяемое для этой цели, например, хлопковое масло безопаснее. Минеральные масла, употребляющиеся часто как примесь к растительным маслам, снижают риск, хотя, если применяется масло с низкой температурой вспышки, то тем самым вводится в действие новый источник опасности.

Что касается склонности пропиточных масел к самовозгоранию, то был произведен ряд исследований и в результате был введен «Прибор Мак Кэя для испытания пропиточных масел».

быстро окислится в уголекислоту и воду, азот из имеющихся в древесной ткани азотистых веществ освободится, перейдя из связанного состояния в свободное газообразное. Значительного количества дыма при этом не выделится и останется лишь небольшое количество золы. Процессы окисления и выделения тепла будут протекать столь быстро, что все вещество нагреется до температуры воспламенения. Это происходит только при сгорании маленьких кусочков дерева при свободном доступе воздуха. В случаях загорания больших количеств дерева горение носит более сложный характер. Дерево не является хорошим проводником тепла благодаря ячеистой структуре. При воздействии постепенно возрастающего тепла его температура медленно повышается, и дерево начинает разлагаться, не достигнув еще температуры воспламенения. Выше 100° отгоняются вода и небольшое количество летучих эфиров. Дальнейшие изменения дерево претерпевает по достижении температур приблизительно в 170° , когда вещество дерева начинает разлагаться и выделяется уголекислота. Примерно при температуре $200-350^{\circ}$ начинается процесс сухой перегонки и отгоняются уксусная кислота, ацетон, метиловый спирт, смола, углеводороды и т. д. Это — главные продукты перегонки, но вследствие сложности веществ, входящих в состав дерева, получается (хотя и в малых количествах) значительное число и других соединений. Вследствие того что летучие вещества, входящие в состав дерева, содержат в своих молекулах углерод, последний остается в виде древесного угля. Летучие вещества, как таковые, в дереве не присутствуют, а получаются при разложении его под действием тепла.

Если продолжать нагрев дерева, то температура повысится до точки воспламенения угля, который при наличии воздуха начинает окисляться и накаливаться. Освобождаемая в результате окисления теплота оказывается достаточной для воспламенения летучих продуктов, даваемых смежными (с горящими) частями дерева. Эти соединения вспыхивают и дают видимое пламя, тяга возрастает и, если приток воздуха достаточен, то температура может настолько повыситься, что вызовет полное загорание прилегающих частей дерева. Обычно при пожарах, охватывающих большие массы дерева, когда происходит энергичное горение, все эти процессы, т. е. перегонка дерева, возгорание угля и летучих продуктов и горение не разложившихся частей дерева имеют место одновременно в разных местах, и смежные с ними участки дерева также подвергаются сухой перегонке и загораются. При более сильном огне, более тонком дереве и более сильной тяге имеет место более полное горение, и, наоборот — тяжелые брусья, за исключением попавших в сильный огонь, редко сгорают в золу и после пожара могут остаться обугленными с неразложившимся деревом внутри.

Треск кусков дерева во время пожара обусловлен разрывами дерева, происходящими в результате кипения содержащейся в нем влаги и освобождения газов и паров при разложении.

В результате горения дерева при пожаре почти всегда остается вместе с золой неокислившийся углерод, в частности в массивных

кусках, где масса велика по сравнению с поверхностью, соприкасающейся с воздухом. Огонь идет на убыль после того, как сгорят летучие вещества, получившиеся в результате сухой перегонки, и тепло улетучится прежде, чем ниже лежащие слои углерода смогут нагреться до температуры воспламенения.

Азотистые вещества животного и растительного происхождения

Материалы растительного происхождения, помимо целлюлозы, лигно-целлюлозы и углеводов (например крахмала и сахара), содержат и азотистые вещества¹. Эти азотистые вещества состоят из протеинов, амидов и аминокислот, которые находятся в веществах растительного и животного происхождения, а также в азотистых веществах, образующих желатин, клей, волос и рог.

В веществах растительного происхождения содержание азотистых соединений колеблется от очень малого процента до 30—50% в некоторых масличных, из которых получается масло.

Высушенные вещества животного происхождения, такие, как мясо, кожа, волос, рог и шерсть, состоят преимущественно, а нередко и целиком, из таких азотистых соединений с различными количествами минеральных веществ и иногда жиров или масел. В действительности содержание азота может достигать 12—13%, например в высушенной крови, применяющейся в качестве пищевого средства или удобрения. Эти азотистые вещества горючи, но менее, чем целлюлоза или углеводы; азот при этом не образует солей азотной или азотистой кислоты. При свободном горении углерод этих тел сгорает в углекислоту, водород — в воду, а азот освобождается в газообразном, несвязанном состоянии.

При сухой перегонке молекулы разрушаются, аммиак и другие азотсодержащие вещества, углеводороды, углекислота и т. д. улетучиваются и в конце концов остается уголь. Пары горючи. При горении дерева все стадии разложения вплоть до момента свободного (полного) горения видимы. Азотистые вещества не горят так свободно, как целлюлоза; происходит процесс разложения и образуется большое количество едкого дыма с определенным запахом.

Азотные вещества при отсыревании склонны к гниению, и в результате повышения температуры (они одни или в смеси с другими органическими веществами) может произойти самовозгорание.

Углерод

Атомный вес 12. Элементарный углерод (C) в том виде, как он обычно встречается, представляет черное аморфное твердое вещество. В разных комбинациях он входит во все органические вещества, — таким образом «органическое» вещество представляет

¹ Их не следует смешивать с нитросоединениями и нитратами органических веществ.

собой углеродистое соединение. Уголь получается как конечный остаток (в связи с другими компонентами золы), когда органическое вещество сильно нагрето в отсутствии воздуха. В промышленности древесный уголь получается из дерева, а кокс — из каменного угля; при перегонке тяжелых масел, а также растительных и минеральных почти всегда выделяется некоторое количество свободного углерода. В малых количествах он может быть получен сильным нагреванием некоторых чистых органических веществ, например винной кислоты или сахара, в отсутствии воздуха, — при этом получается чистый углерод.

Углерод очень горюч, но горит без пламени, накаляясь до яркого свечения. При массовом сжигании его очень часто появляется пламя, но оно обусловлено образованием окиси углерода, получающейся из углерода, а затем сгорающей характерным голубым пламенем.

Нагретый в кислороде углерод горит, образуя пламя (см. «Пламя»).

Углерод в состоянии тонкого измельчения (ламповая копоть) получается при сгорании тяжелых масел при недостаточном приходе воздуха.

Полученный при низких температурах углерод легко воспламеняется при нагревании его в воздухе, так как, будучи получен путем обугливания при низких температурах, углерод становится пирофорным.

В тех случаях, когда углерод тяжелой химической промышленности требуется в больших количествах или для топлива, применяется кокс или антрацит (хорошие образцы кокса и антрацита отличаются богатым содержанием углерода), но когда углерод требуется в меньших количествах, обычно применяют древесный уголь; последний обладает свойствами, делающими его ценным для специальных целей.

Свежеприготовленный древесный уголь обладает свойством поглощать газы в количествах, во много раз превосходящих его собственный объем. Это свойство делает уголь ценным для применения его в противогазах, для поглощения органических паров; с этими же целями он применяется и в химической промышленности, так как пары снова могут быть извлечены из поглотившего их угля, а уголь «восстановлен» в результате нагревания и испарения поглощенных паров. Пары органических веществ поглощаются легче, чем постоянные газы. Тем не менее свежеприготовленный древесный уголь может поглощать кислород столь энергично, что повышение температуры, происходящее в результате конденсации кислорода и окисляющего действия поглощенного кислорода, может быть столь значительно, что уголь воспламенится.

Свойство угля быстро поглощать газы исчезает через некоторое время в результате «старения» угля; если свежеприготовленный уголь хранится так, что может медленно поглощать воздух, он выветривается и теряет эти свойства. Возможно, что в этом случае будет иметь место медленное окисление, причем на поверхности и в порах угля образуется защитная пленка уголекислоты. При «восстановле-

ний» углерода путем нагрева его способность к поглощению газов также восстанавливается и он снова становится опасен.

Ламповая сажа (копоть), приготовляемая обычно сжиганием паров тяжелых нефтей при недостаточном количестве воздуха, обладает заметной способностью поглощения газов. Свежеприготовленная она очень опасна. Нередко наблюдались случаи самовозгорания ее, когда она была упакована в мешки. Она обладает большой способностью поглощать жидкости и при контакте с высыхающими маслами получается некоторое подобие маслянистой массы, чрезвычайно склонной к самовозгоранию.

Ламповая сажа должна быть «состарена» или выветрена еще до упаковки ее в мешки, а после обработки ее следует охладить в инертной атмосфере.

Нет необходимости говорить, что ламповая сажа, древесный уголь и т. д. (в особенности первая) чрезвычайно опасны при соприкосновении их с окислителями. Смесь ламповой сажи с окислителем взрывчата и может возгореться уже от малого пламени, а при некоторых условиях и от трения.

Полученный в результате сухой перегонки каменного угля углерод (точнее кокс или бездымное топливо) гораздо менее опасен и случаи самовозгорания его редки.

Полученный в результате обугливания органических веществ уголь, как правило, менее опасен. Уголь, способный распыляться, и угольная пыль гораздо опаснее угля в массивных кусках или в виде спекшихся глыб. Уголь, получаемый путем обжига костей и известный под названием «животного угля» (жженная кость) употребляется как краситель. Животный уголь очень склонен к распылению и в этом отношении сходен с ламповой сажой. Все же он менее опасен благодаря присутствию в нем высокого процента минеральных веществ, хотя и известно, что он склонен к самовозгоранию.

Твердые углеводороды

Н а ф т а л и н. Примером твердых углеводородов может служить нафталин ($C_{10}H_8$). Нафталин — белое кристаллическое вещество, твердое, с характерным запахом. Его температура плавления 79° , а температура кипения 218° . Удельный вес жидкого нафталина (при температуре плавления) 0,978.

Нафталин нерастворим в холодной воде и очень слабо растворим в горячей. Он растворяется в большинстве обыкновенных органических растворителей, в особенности, когда он взят в виде мелких блесток (чешуек).

Нафталин чрезвычайно легко воспламеняется и в твердом состоянии и в жидком. Это является следствием высокого давления его паров. Спичка, поднесенная к массе нафталиновых чешуек, вызывает возгорание вещества; теплоты спички вполне достаточно для того, чтобы вызвать достаточное количество паров, необходимое для воспламенения.

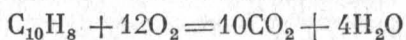
Нафталин горит чрезвычайно коптящим пламенем.

Давление паров нафталина таково, что он относительно легко испаряется и осаждается на стенах сосуда или комнаты, где он хранится; стены представляют поверхность, на которой пар может сгущаться; при повышении температуры осевший на стенах нафталин способен снова перейти в парообразное состояние.

Нафталин в больших количествах применяется в производстве красителей и тонких химикалий, так как образует отправной пункт большого количества употребляемых там промежуточных продуктов. В меньших размерах он идет как инсектицид.

Нафталин можно встретить в самых различных помещениях (в производствах, которые уже отмечены), в складах, а также на заводах, где производится перегонка смол.

Нафталин представляет опасность вследствие низкой его температуры плавления и относительно низкой температуры кипения (примерно такой же, как не очень тяжелых жидких углеводородов). Горящая жидкость может поэтому перенести пожар из одной части здания в другую. Благодаря его высокому молекулярному весу пропорция паров, необходимых для образования взрывчатой смеси с воздухом, низка. Так, из уравнения



легко видеть, что для идеальной взрывчатой смеси на 1 объем нафталина требуется приблизительно 57 объемов воздуха.

Нафталин присутствует в каменноугольной смоле в количестве от 5 до 10% и получается частично в виде продукта перегонки с интервалом кипения от 175 до 230°.

При охлаждении нафталин выкристаллизовывается.

Хранение нафталина представляет ту опасность, что при нахождении его в теплом помещении могут образоваться пары, давление которых будет достаточно для образования взрывчатой смеси.

Органические нитросоединения

Значительное количество нитрованных органических соединений имеет промышленное применение. Сюда относятся нитросоединения ароматических веществ, например бензола, толуола, анилина, антрацена, нафталина и др. Важны нитросоединения и алифатических веществ. Большое количество этих веществ обладает взрывчатыми свойствами.

Целлюлоза образует нитросоединения, свойства которых меняются в зависимости от числа нитрогрупп, введенных в молекулу.

Подобно нитроглицерину, нитроцеллюлозы не являются подлинными нитросоединениями, а представляют собой нитраты целлюлозы. Высшие нитроцеллюлозы обладают взрывчатыми свойствами, пироксилин представляет гексанитроцеллюлозу (шесть нитрогрупп в молекуле).

Низшие нитросоединения находят очень широкое применение в технике; тетранитрат используется для получения коллодия.

Эти низшие нитроцеллюлозы или нитраты целлюлозы, хотя и не принадлежат к особо взрывчатым веществам, тем не менее при нагревании разлагаются чрезвычайно энергично, а само разложение нередко протекает с такой быстротой, что может быть уподоблено взрыву. В течение разложения нитрогруппа окисляет способную к окислению часть молекулы, хотя бы кислорода и было недостаточно для полного окисления углерода в углекислоту и водорода — в воду. Вследствие этого такое соединение, будучи зажжено, способно продолжать горение и в отсутствии воздуха.

Целлулоид

Целлулоид представляет смесь нитроцеллюлоз, содержащих 4 нитрогруппы в молекуле. Поэтому при нитрации целлюлозы процесс не заходит так далеко, как при производстве пироксилина. К нитроцеллюлозе добавляется некоторое количество камфоры и, по желанию, красителя. Смесь растворяется; растворителем служит смесь спирта и эфира. Теперь обычно применяется раствор камфоры в ацетоне. Полученная пластическая масса может быть отформована и таким образом ей может быть придана желательная форма. Растворитель удаляется сушкой при низкой температуре.

Нужно всегда иметь в виду, что целлулоид — опасный в пожарном отношении материал. Начальное разложение происходит при низкой температуре (100°), нередко однако разложение имеет место при $120—175^{\circ}$ (в зависимости от условий) ¹. При разложении выделяется большое количество тепла и распространяется по всей массе с такой быстротой, что производит впечатление взрыва. Так как кислорода, имеющегося в некоторых нитрогруппах нитроцеллюлозы, окисляющего углерод и водород молекул с выделением свободного азота, недостаточно для полного сгорания, то продукты реакции горючи. Кроме того, все нитрогруппы обычно не разлагаются, и окислы азота имеются и в продуктах разложения. Продукты горения при достаточном количестве воздуха будут гореть и образуют взрывчатую смесь с воздухом, которая может быть воспламенена теплотой разложения. Сила разложения достаточна для того, чтобы газы распространились на известное расстояние; таким образом взрывчатая смесь может образоваться и в некотором отдалении от места разложения.

Газы, возникшие в результате разложения целлулоида, в высшей степени ядовиты; при пожарах целлулоида зарегистрированы многочисленные смертельные случаи. Более высокая температура, при которой происходит разложение, дает в результате больший процент свободного азота и меньшее количество азотистых дымов. Только при разложении целлулоида под действием внезапного нагрева до высокой температуры процентное содержание окислов азота может быть снижено до малых цифр. При всех этих условиях образуются ядовитые дымы.

¹ Замечено, что некоторые целлюлозы разлагаются с чрезвычайной силой даже при столь низкой температуре, как 100° .

Сложенный кипами целлулоид (например куски пленки) горит, если его зажечь. Это горение, хотя и протекающее живо, не протекает столь же быстро, как разложение, вызываемое нагреванием. Огонь вызывает разложение соседних частей целлулоида, воспламеняющиеся газы выделяются вместе с продуктами горения, — и таким образом усиливается жар огня; смесь продуктов этих реакций образует азотистые дымы.

Хранимый целлулоид представляет опасность благодаря наличию в нем камфоры. При хранении целлулоида в теплом месте камфора частично испаряется и количество этих паров может быть достаточным для образования взрывчатой смеси в закрытом помещении. Нет надобности повторять, что целлулоид не должен храниться в таких условиях.

Вопрос о том, обладает ли целлулоид взрывчатыми свойствами, ставился неоднократно. Если масса целлулоида внезапно будет нагрета до 200°, то разложение происходит с такой быстротой, что образуется взрывчатое вещество. Разложение большого количества целлулоида в условиях, часто встречающихся при пожарах в помещениях, где хранится материал (например, при умеренно быстром повышении температуры), скорее вызовет быстрое разложение, нежели взрыв. Внезапное освобождение большого количества горячих газов и паров в замкнутом пространстве произведет действие, равное по своей силе взрыву, а выделенные воспламеняющиеся пары, — как было уже отмечено, — легко могут образовать взрывчатую смесь с воздухом. Следовательно, разложение большого количества целлулоида легко может перейти во взрыв. Вследствие этого зачастую бывает очень трудно производить тушение горящего целлулоида.

Наиболее нестойкие нитроцеллюлозы, идущие для выработки целлулоида, обладают более низкой температурой разложения. Как и в случае пироксилина, если в нитроцеллюлозе останется некоторое количество кислоты, не удаленной в результате недостаточной промывки, то целлулоид будет нестойким. Продолжительное нагревание до температуры ниже, чем температура разложения, в известных пределах понижает температуру разложения.

Применяемая в целлулоиде камфора склонна стабилизировать его, т. е. при повышении процентного содержания в известной мере будет повышаться и температура разложения.

Вместо камфоры могут быть применены заместители ее, включая сюда ацетанилид, дифениламин и производные толуидина, анилина и нафтиламина. Все же камфора остается наиболее широко применяемым стабилизатором, так как она обладает свойствами, которыми не обладают ее заместители.

В большинстве случаев добавление к целлулоиду минеральных веществ вызывает повышение температуры разложения, но в случае особо стойкого целлулоида она понижается. При изготовлении целлулоида, предназначенного для имитации слоновой кости, часто применяются цинковые белила; такой целлулоид обладает значительно более высокой температурой разложения, чем целлулоид, свободный от таких примесей.

Имеется много сортов так называемого «невоспламеняющегося» целлулоида. Основанием большинства их является ацетат целлюлозы, а не ее нитрат. Ацетат растворяется подходящим растворителем и добавляются смягчающие или сообщающие пластичность вещества, например камфора или органические фосфаты. Эти «невоспламеняющиеся» сорта целлулоида хотя и разлагаются и обугливаются подобно всем органическим веществам при нагревании их до соответствующей температуры, все же не поддаются внезапному взрывообразному разложению, а если к тому же они правильно составлены, то не воспламеняются сразу всей массой, будучи нагреты в одной точке. Обыкновенный целлулоид, благодаря своим качествам, однако способен противостоять такой конкуренции и несомненно будет широко применяться еще в продолжение долгого времени.

Пожары целлулоида чрезвычайно трудно тушить, так как достаточное количество кислорода в молекуле допускает местное горение при отсутствии воздуха и даже под водой. Более того, внезапное разложение вещества под действием теплоты не зависит от наличия или отсутствия воздуха. Пожары целлулоида иногда протекают так быстро, что никакие средства тушения не оказываются достаточными.

При тушении таких пожаров принято применять жидкую углекислоту (из цилиндров), так как при разбрызгивании ее она может охладить целлулоид до температуры низшей, чем температура разложения, если, конечно, количество целлулоида относительно мало; получаемый инертный газ «разбавляет» горючие газы.

Глава XIV

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА (продолжение)

Неметаллические элементы. Металлы. Щелочные металлы. Щелочноземельные металлы. Металлы группы железа. Металлические порошки. Тяжелые металлы. Соединения металлов.

Неметаллические элементы

Фосфор. Атомный вес 31,02. Фосфор (P) — элемент, желтовато-белого цвета, мягкий при обыкновенной температуре.

Хотя фосфор в природе не встречается в элементарном состоянии, зато часто встречаются его соединения, например фосфорнокислый кальций.

Это широко встречающееся соединение является главным источником для получения фосфора. Большую часть минеральных веществ в костях составляет именно фосфорнокислый кальций.

Первоначально фосфор получался путем нагревания фосфорнокислого кальция с серной кислотой (в достаточном количестве); в результате этой реакции получались сернокислый кальций и фосфорная кислота. Фосфорная кислота отфильтровывалась от сернокислого кальция, а затем нагревалась с древесным углем, порошком кокса или антрацита. Кислота сначала теряет воду, образуя метафосфорную кислоту, которая затем, взаимодействуя с углеродом, образует окись углерода, водород и фосфор. Фосфор — при этой температуре парообразный — сгущается. Во всю установку с конденсатором не должно быть доступа воздуха.

В настоящее время фосфор получается путем нагревания фосфорнокислого кальция с углеродом и песком в электрической печи. Получается карбид кальция, а пары фосфора и окись углерода улетучиваются.

Свойства. Фосфор является веществом, чрезвычайно опасным вследствие той легкости, с которой он окисляется. Фосфор окисляется в воздухе уже при обычной температуре: его кусок быстро покрывается пленкой окисла. При температуре 50—55° он самовозгорается. Выделяемая при окислении теплота зачастую бывает достаточна для того, чтобы нагреть окружающие вещества до температуры воспламенения, хотя фосфора может быть и очень малое количество. Для предохранения от такого окисления он должен всегда сохраняться под водой.

Тонко измельченный фосфор самовозгорается уже при обыкновенной температуре. Это явление может быть обнаружено следу-

щим образом: растворяют некоторое количество фосфора в сероуглероде и выливают раствор на фильтровальную бумагу, — после испарения растворителя остающийся на фильтре тонкоизмельченный фосфор вскоре возгорается.

Фосфор, окисляющийся при температуре ниже, чем его температура воспламенения, способен к заметному нагреванию и, хотя температура повышается лишь немного выше нормальной, начинает светиться. Соответственно силе свечения идет выделение озона (после периода «акклиматизации» в случае, если фосфор свежий) ¹. В этом состоянии фосфор чрезвычайно опасен, и температура легко может начать повышаться и вызвать самовозгорание.

При горении фосфора в воздухе или кислороде получается пятиокись фосфора (P_2O_5) — белое твердое вещество.

Фосфор плавится при 30° . Эта температура близка к температуре воспламенения, поэтому не следует плавить его в воздухе, а лишь под теплой водой ².

Температура кипения жидкого фосфора 270° ; при соприкосновении с воздухом пары самовозгораются.

Фосфор, вступая в реакцию с бромом, хлором или иодом, самовозгорается и образует галогидные соединения.

Будучи истолчен с носителями кислорода, например с перекисями и т. д., он энергично реагирует; реакция по своей силе напоминает взрыв.

Поэтому фосфор следует сохранять вне всяких возможностей соприкосновения с подобными веществами, равным образом как и с кислотами серной, азотной и т. д., или с веществами, легко выделяющими галогиды (белильная известь, например).

Тонкоизмельченные металлы также реагируют с фосфором, образуя с ним соединения, и также представляют опасность, вызывая во многих случаях самовозгорание при обычной температуре.

Если фосфор нагреть без доступа воздуха до температуры в $240-253^\circ$, он переходит в аллотропическое видоизменение — «красный фосфор». Это менее опасное вещество; его температура воспламенения выше 240° . Химический контакт его с окислителями однако опасен.

Фосфор применяется в пиротехнике и в военном деле для наполнения дымных шашек; при возгорании фосфора образуются густые белые облака пятиоксида. Наиболее важное применение он находит в производстве спичек. Палочки обычных небезопасных спичек обмакиваются в смесь трехсернистого фосфора (P_4S_3), бертолетовой соли, толченого стекла и клея; клей служит отчасти связующим веществом, отчасти для разделения бертолетовой соли от трехсернистого фосфора. Трение удаляет часть клея, а получающееся в результате трения тепло достаточно для того, чтобы вызвать реакцию между бертолетовой солью и трехсернистым фосфором, — в результате горение спички.

¹ W. E. Downey, Journ. Chem. Soc., 1924. LXXV, 347

² Под водой температура плавления его $43,3^\circ$.

Безопасные спички погружают в смесь сурика, бертолетовой соли и других окислителей и трехсернистой сурьмы. Поверхность, о которую трут спичку, покрывается смесью трехсернистой сурьмы и сурика; при трении получается достаточное количество тепла для того, чтобы вызвать реакцию между составными частями. Иногда бывает достаточным даже трение о какую-либо другую поверхность, например стекло.

Желтый фосфор должен храниться с большими предосторожностями. Если он содержится в стеклянных бутылках, последние должны храниться с наименьшими возможностями поломки и боя, что может вызвать попадание воды или рассыпание фосфора.

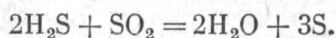
П о ж а р н ы е о п а с н о с т и . Тушить фосфор очень трудно. При высокой температуре пары его будут реагировать с водяными парами. При тушении горящего фосфора чаще всего пользуются влажным песком. В самом начале пожара горящий фосфор может быть потушен углекислотой, которая должна совершенно вытеснить воздух.

Фосфор как в парообразном, так и в твердом состоянии чрезвычайно ядовит. Интересен случай отравления овец, пасшихся в пределах расположения артиллерийской части. За несколько времени до этого там испытывались дымообразующие шашки, содержащие фосфор. Неокислившаяся часть фосфора при взрыве рассеялась в траве и вместе с травой была съедена овцами.

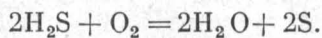
Симптомами отравления, в случае попадания фосфора в рот, являются рвота, желтуха и в некоторых случаях кровоизлияние. Вдыхание паров обычно вызывает паралич и неестественную сонливость; в отдельных случаях симптомы бывают различны.

Сера. Атомный вес 32,06.

В природе сера (S) встречается в огромных количествах, залегающих в виде мощных слоев (самородная сера); эти залежи являются важнейшим источником получения элементарной серы. В небольших количествах она образуется при извержении вулканов; в этом случае имеет место реакция между сероводородом и двуокисью серы:



Сера получается также при горении сероводорода с недостаточным притоком воздуха; кислород, соединяясь с водородом, дает воду, а сера освобождается:



Она получается также из сернистого кальция, являющегося отходом в производстве щелочей.

В комбинации с металлами сера встречается в виде сульфидов во многих рудах, например в железном и медном колчеданах и в свинцовом блеске (PbS). Сера обычно не извлекается из этих руд, но сера сульфидов окисляется прямо в двуокись серы, идущую для производства серной кислоты.

С в о й с т в а . Сера, в том виде, как она обычно встречается, представляет собой твердое вещество бледножелтого цвета; полученная по-

средством осаждения (например действием кислоты на раствор гипосульфита) сера имеет белый или почти белый цвет. Ей свойствен слабый, но отличимый запах. Плавится сера при $114,5^{\circ}$. Нагретая свыше определенной температуры, жидкая сера вздувается, при дальнейшем же повышении температуры она опадает и снова становится подвижной. При 448° жидкость кипит. Пары ее легко воспламеняются и образуют взрывчатую смесь с воздухом. Если пары серы пущены в большую камеру и подвергнуты внезапному охлаждению, то они сгущаются в виде мелких кристалликов, известных под названием — «серного цвета».

Твердая сера (в частности «серный цвет») в высшей степени воспламенима, так как при кипении выделяет серные пары. Когда сера загорается, температура обычно возрастает достаточно высоко для того, чтобы вызвать плавление ее и выделение паров, распространяющих огонь.

Сера горит голубым пламенем и образует двуокись серы: $S + O_2 = SO_2$.

Сера в виде тонкой пыли после размолки или даже в виде цвета образует взрывчатую смесь с воздухом (см. «Пыль»). Входя в соприкосновение с раскаленными металлами, сера образует сульфиды металлов (это может случиться и во время пожара, если расплавленная сера войдет в соприкосновение с докрасна раскаленными железными предметами). Если металлы находятся в мелкораздробленном состоянии, или в случае щелочных металлов, реакция протекает весьма энергично. Это свойство ее нашло применение в пиротехнике, где получается бурная реакция между железными опилками и серой.

Будучи легко окисляющимся веществом, сера очень опасна при соприкосновении с окислителями; такая смесь образует основание многих взрывчатых веществ. Иногда трение является достаточной причиной для взрыва смеси. Минеральная кислота, придя в соприкосновение с такой смесью, в результате реакции может вызвать взрыв.

Сера растворима в сероводороде; если после испарения раствора остаток окажется в состоянии тонкого дробления, может произойти самовозгорание его (см. «Фосфор»).

Сера в больших количествах применяется в различных отраслях промышленности. Из них следует отметить:

- 1) производство серной кислоты, в частности там, где требуется чистая кислота (например для аккумуляторов);
- 2) производство резины и эбонита;
- 3) производство взрывчатых и зажигательных веществ;
- 4) в садоводстве и сельском хозяйстве она применяется в качестве инсектицида, как противочумное средство и как составная часть при промывке овечьей шерсти. В небольших количествах сера применяется как составная часть некоторых удобрений.

Наконец, сера применяется, в небольших размерах, во многих химических процессах, например при производстве красителей и в промышленности тонких химикалий. Соответственно с этим сера

может быть найдена в самых различных помещениях. Она может встретиться в мешках, деревянных бочках или хранимая в ларях или просто в кучах.

Пожарные опасности. В случае серы пожарная опасность возникает вследствие:

- 1) ее воспламеняемости;
- 2) легкости, с которой она реагирует со многими веществами, в частности с окислителями и металлами;

- 3) ее низкой температуры плавления; при расплавлении ее во время пожара сера может потечь в направлении веществ, с которыми может войти в реакцию или же воспламенить их, если они, разумеется, способны воспламениться при температуре жидкой серы. Таким образом, при хранении серы в надземных этажах складов она представляет очень большую опасность;

- 4) того, что, будучи нагрета в достаточной степени выше температуры плавления, она может дать воспламеняющиеся пары, которые могут перенести пожар в отдаленное от пункта возникновения пожара место;

- 5) ее склонности образовывать тонкую пыль при размалывании;
- 6) способности самовозгорания в состоянии тонкого измельчения; известны случаи самовозгорания при хранении серы в кучах.

Наконец, наличие серы в горящем здании действует как помеха при тушении пожара, вследствие образования двуокиси серы в результате горения.

Металлы

Металлы могут быть опасными в пожарном отношении:

- 1) вследствие их способности к окислению;
- 2) вследствие действия воды на них;
- 3) вследствие действия на них кислот и других химикалий;
- 4) вследствие их физических свойств.

Металлы, за малыми исключениями, получают из своих руд при восстановлении их углеродом или газами, обладающими восстановительными свойствами, или же посредством электрохимических реакций и электролиза. Для получения металла из его окисла требуется определенное количество энергии — в форме тепловой или электрической энергии или потенциальной энергии восстановителя. Металлы следовательно обладают некоторой потенциальной энергией, которая может быть освобождена при окислении их.

Все металлы можно разбить на несколько групп:

1. Группа щелочных металлов: калий, натрий, литий.
2. Группа щелочноземельных металлов: барий, стронций, кальций, магний.
3. Группа железа: железо, алюминий, хром, марганец, цинк, кобальт, никель, титан.
4. Группа тяжелых металлов: медь, олово, сурьма, вольфрам, свинец, ртуть, серебро, платина, золото.

Наряду с этим в каждой группе имеются так называемые «редкие металлы». Хотя многие из них и получили в настоящее время важ-

ное промышленное применение, однако оно недостаточно еще широко, чтобы сделать их интересными с точки зрения пожарной опасности.

[Группа щелочных металлов

Щелочные металлы, в частности калий и натрий, представляют, как видно из дальнейшего, величайшую опасность. Как металлы они однако имеют малое техническое применение, употребляются же главным образом в качестве реагентов в различных отраслях промышленности. Оба металла так легко окисляются, что при хранении их надлежит избегать всякого соприкосновения их с воздухом и влагой. Малые количества этих металлов обычно хранятся под жидким углеводородом. Такой углеводород должен иметь достаточно высокую температуру вспышки; опасна здесь не низкая температура вспышки углеводорода, реагирующего с металлом, а опасность, представляемая им самим. Оставленный на воздухе, калий окисляется очень быстро — почти моментально образуется тонкая пленка окисла. Натрий окисляется не столь быстро, хотя пленка и образуется очень скоро на свежей поверхности.

Большие количества натрия (в промышленности) хранятся в клепаных стальных танках; жидкий углеводород в этом случае обычно не применяется. Если вода найдет доступ к массе натрия, то внезапное повышение давления в результате происшедшей реакции может вызвать взрыв. Во избежание взрыва из танков делается вывод через резиновую трубку; на ней не должно сказываться влияние погоды.

Оба металла, если их нагреть, загораются и горят в воздухе или кислороде, причем образуются окислы; будучи в кучах, они могут самовозгораться во влажной атмосфере.

Действие этих металлов на воду так хорошо известно, что едва ли нужно здесь что-либо добавлять. При действии калия на воду реакция протекает так энергично, что выделяемая теплота достаточна для воспламенения получающегося водорода. В случае натрия дело обстоит иначе. Маленький кусочек его, брошенный в воду, не будет в состоянии воспламенить выделяющийся водород, но, если натрий будет плавать на бумаге, то теплота окажется достаточной. При хранении большого количества металла помещение должно быть так закрыто, чтобы предотвратить возможность возгорания вследствие попадания воды или воздуха.

Водные растворы действуют на металлы так же хорошо, как и чистая вода, и, если в воде растворена соль, обладающая окислительными свойствами, то наряду с действием воды на металл будет иметь место и окисляющее действие соли.

Концентрированная серная кислота действует на калий и натрий; в результате получается двуокись серы и сера. Реакция протекает очень энергично. Азотная кислота также действует энергично на щелочные металлы. Металлы эти представляют несомненную опасность при контакте их с окисляющими агентами; в ряде случаев слабое нагревание способно вызвать самовозгорание.

Щелочные металлы плавятся при низкой температуре: калий при 62,5°, а натрий при 97°. Они легко плавятся, будучи подвергнуты действию тепла или огня.

Если калий нагреть и поместить его в ток окиси углерода, то образуется соединение $K_6(CO)_6$, легко взрывающееся при ударе, толчке и нагревании.

Считаем нужным отметить следующий серьезный случай. Когда бутылка, содержащая калий, была открыта в лаборатории, калий воспламенился; едва лишь лезвие ножа вошло в горлышко бутылки. Каковы были действительные причины взрыва, установить не удалось, но возможно, что произошло самовозгорание образовавшегося соединения калия.

При растирании калия и натрия с серой возникает самопроизвольная реакция. При внесении их в атмосферу хлора металлы эти загораются.

Металлический калий более реакциспособен, чем натрий, не имеет большого технического применения, натрий же применяется при производстве цианистых соединений.

Литий не имеет широкого технического применения, однако он входит во многие легкие сплавы. Он разлагает воздух при обыкновенной температуре, но не так энергично, как натрий. Упомянутые легкие сплавы при обыкновенной температуре не разлагают воды.

Группа щелочноземельных металлов

К щелочноземельным металлам принадлежат: барий, стронций, кальций и магний. Первые три (взяты в виде кусков) разлагают воду, но не столь энергично, чтобы воспламенить получающийся водород. Стронций имеет малое применение, барий же и кальций входят в качестве составных частей в некоторые сплавы. Обычно они сплавляются со свинцом для получения сплавов для подшипников; для сообщения надлежащей твердости прибавляют небольшие количества алюминия, цинка и магния. Сплавы, содержащие барий, гораздо тверже, чем сплавы, содержащие кальций. Сплавы обычно готовятся путем электролиза расплавленных смесей солей свинцовым катодом, который от времени до времени удаляется, когда достаточное количество щелочноземельных металлов сплавляется с ним, и замещается свежим свинцом. Таким образом щелочноземельные металлы нельзя обычно изолировать. Изолированные щелочноземельные металлы должны предохраняться от действия воздуха и влаги путем плавления в инертной атмосфере. Сами по себе сплавы не разлагают воду при обыкновенной температуре.

Барий способен к самовозгоранию во влажном воздухе, в частности в мелкораздробленном состоянии, стронций — также, но несколько менее. Соприкосновение щелочноземельных металлов с влагой опасно, так как при разложении выделяется тепло, количество которого может быть достаточно для поднятия температуры до точки плавления металла. Если последний придет в соприкосновение с воздухом, окисление может пойти так быстро, что вызовет возгорание

металла. Но, как упоминалось уже выше, щелочноземельные металлы редко встречаются в чистом состоянии, а их сплавы содержат достаточно примесей других металлов и таким образом не представляют какой-либо исключительной опасности в пожарном отношении.

Металлический магний имеет широкое распространение; в больших количествах он встречается в виде лент или порошка. Магний идет для изготовления легких сплавов; его сплав с алюминием известен под названием магналия. Магний не разлагает воду при обыкновенной температуре. Пары воды им разлагаются, если металл предварительно нагреть; при этом получают окисел и водород. Если металл взят в мелкораздробленном состоянии, то реакция может начаться уже при обыкновенной температуре, но протекает она медленно. При хранении больших количеств металла в таком состоянии не исключена опасность повышения температуры до опасных пределов и возникновения самовозгорания (если металлу будет дана возможность увлажниться или нагреться).

Магниевые ленты и порошок, чаще всего встречающиеся на практике, легко воспламеняются от малого огня, даже от пламени спички — и поэтому должны рассматриваться, как опасные в пожарном отношении товары. Помимо применения магния для «освещения вспышкой» следует отметить использование его в качестве составной части дымообразующих порошков — для этой цели служат получающиеся при горении густые облака окислов магния.

В смеси с окисляющим агентом магний может образовать взрывчатое вещество.

Минеральные кислоты, действуя на него, вызывают выделение тепла; при употреблении соляной и разбавленной серной и азотной кислот образуется водород.

Подобно щелочным, щелочноземельные металлы, будучи зажжены, горят в атмосфере углекислоты, причем получают металлические окислы и углерод.

Металлы группы железа

Металлы группы железа в компактной массе не горючи (в обычном понимании этого слова), хотя при высоких температурах и окисляются иногда с выделением пламени. В мелкораздробленном состоянии металлы эти горят; мелкораздробленное чистое железо окисляется очень быстро и начинает светиться. Будучи собрано в массу, оно теряет эту способность, но продолжает свечение, если его предварительно нагреть. Железо в виде проволоки горит, если его нагреть в струе кислорода, образуя при этом сверкающие искры; при этом образуется окисел железа (Fe_2O_3).

Цинк можно зажечь, если нагреть его выше температуры его плавления (418°); нагретый цинк в струе кислорода легко воспламеняется. Порошкообразный цинк горит при температуре несколько ниже, чем температура плавления.

Алюминий энергично реагирует с раствором едких щелочей, освобождая водород. В случае порошкообразного алюминия реакция

может дать тепло достаточное для воспламенения выделившегося водорода. Контакт алюминия с едкими щелочами весьма опасен; то же справедливо и для цинка.

Металлические порошки

Железо, алюминий, цинк, медь и олово чаще всего встречаются в порошкообразном виде. Эти порошки имеют разнообразное применение в пиротехнике и в производстве красящих веществ. Хранимые в больших количествах порошки склонны к самовозгоранию; если дать доступ влаге, то выделяется водород и температура поднимется до столь высокого уровня, что способна вызвать самовозгорание металла.

С окисляющими агентами они образуют взрывчатые смеси. Когда эти порошки, в частности алюминия, применяются в качестве красящих веществ, нужно остерегаться примеси хрома.

Тонкоизмельченные металлические порошки, взвешенные в воздухе, образуют взрывчатую смесь, нередко воспламеняющуюся от огня или искры. Величайшую опасность представляет и самый процесс измельчения, но и неосторожное обращение с мешками, содержащими эти порошки, вызывает повышение опасности. Не только открытый огонь не может быть никоим образом допущен в местах нахождения этих порошков, но нужно остерегаться и электрических искр, производимых машинами. Металлические порошки часто применяются как красители в резиновой промышленности, отчего опасность там соответственно возрастает.

Бронзовые порошки. Металлические порошки иногда называются бронзовыми, хотя и не представляют собой, собственно говоря, бронзу. Могут употребляться смеси сплавов меди, олова, цинка и алюминия. Алюминий может применяться один, благодаря даваемых им металлическим блескам. Для возможно большего уменьшения опасности образования пыли обычно к порошкам добавляется небольшое количество тяжелых масел. Там, где хранятся металлические порошки, вода не должна применяться для тушения пожаров, так как возможен взрыв.

Группа тяжелых металлов

К важнейшим металлам этой группы принадлежат золото, платина, серебро, ртуть, свинец, медь, олово, вольфрам и сурьма. Хотя при соприкосновении с другими металлами они и могут образовать соединения, представляющие пожарную опасность, сами по себе эти металлы (в виде целых кусков) не представляют опасности. Они несклонны к быстрому окислению. При нагревании их в воздухе на поверхности образуется пленка окисла.

Свинец и олово расплавляются ранее достижения ими температуры окисления. Окисел может образоваться на поверхности расплавленного металла и, если температура высока, окисел может улетучиться.

Разбавленные минеральные кислоты оказывают меньшее действие на тяжелые металлы, чем на металлы других групп. Однако, азот-

ная кислота энергично действует на свинец, олово, медь и серебро, в особенности же энергично — на медь, если кислота средней концентрации ¹.

Концентрированная серная кислота действует на некоторые из этих металлов, в особенности если они нагреты; при этом выделяется двуокись серы.

Низкая температура плавления олова и свинца (230 и 330° соответственно) представляет интерес в том отношении, что сильно нагретый расплавленный металл может воспламениться. Бывали случаи расплавления газовых труб и металлической обшивки электрических кабелей.

При исследовании строений после пожара состояние металлических установок может дать до некоторой степени указание на ту температуру, которая была во время пожара, здесь мы имеем как бы нечто вроде грубого термометра.

Значительное количество соединений металлов с некоторыми неметаллическими элементами принадлежит к легко окисляющимся веществам.

Соединения металлов

Сульфиды. Сульфиды металлов — часто встречающиеся вещества. Многие из них представляют собой весьма ценные руды и зачастую служат основным источником для получения металла.

Среди них следует отметить киноварь (сернистая ртуть), свинцовый блеск (сернистый свинец), медный колчедан (сернистое железо-медное соединение) и цинковую обманку (сернистый цинк). Обычный способ обработки руд сводится к нагреванию сульфида при доступе воздуха почти до температуры плавления; сера при этом окисляется в двуокись серы, а металл — в окисел; последний затем восстанавливают до металла, нагревая с углем. При получении ртути из киновари применять уголь не нужно.

Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов получают химическим путем.

Например, сернистый натрий получается в результате реакции между сернистым кальцием и углекислым натрием:



Щелочные металлы образуют моносulfиды (например Na_2S) и высшие сульфиды (например K_2S_5), известные под названием полисульфидов.

При нагревании углекислого калия (потааша) с серой получается смесь серноватистокислого калия и сернистого калия, известная под названием «серной печени» благодаря ее красноватому цвету.

Сернистый кальций (CaS) может быть получен при восстановлении серноокислого кальция углем.

Смесь сульфидов получается (вернее, получалась, так как теперь этот процесс редко применяется) в качестве побочного продукта при производстве соды по способу Леблана.

¹ Олово растворяется в соляной кислоте с выделением водорода

Гидросульфид кальция ($\text{Ca}(\text{HS})_2$) получается при пропускании сероводорода через известковое молоко.

Сульфиды щелочноземельных и щелочных металлов употребляются как ингредиенты смесей, применяющихся для уничтожения насекомых (инсектицидов), при промывке овечьей шерсти и т. д. Обычно это — смеси сульфидов и полисульфидов. Такие смеси в компактном виде, если им дана возможность испарения, склонны к самовозгоранию.

Сернистое железо может быть получено путем воздействия сероводорода на гидроокись железа (например в процессе газоочистки). Сульфиды восстанавливаются путем продувания через них воздуха и пара. Применять их можно до тех пор, пока в них содержится около 50% серы. Такие вещества, как сернистое железо, сера и производные циана, при хранении в кучах склонны к самовозгоранию.

Сернистое железо, так же как сульфиды щелочноземельных и щелочных металлов, легко выделяет сероводород при обработке разбавленными минеральными кислотами.

Пентасульфид сурьмы, имеющий оранжево-красную окраску, применяется в качестве ингредиента состава для спичек и в пиротехнике, а в соединении с окисляющими агентами образует взрывчатые вещества, способные нередко воспламеняться от трения.

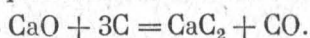
Все сульфиды способны к самовозгоранию, если они хранятся большими массами и в особенности во влажной атмосфере.

Соприкосновение сульфидов с окисляющими агентами опасно; в мелкораздробленном состоянии они склонны к самовозгоранию.

Карбиды. Карбиды представляют собой соединение металла с углеродом. Они гораздо более опасны, чем сульфиды, так как, подвергаясь действию воды, выделяют углеводороды, а в некоторых случаях и водород. Часто (например, при карбиде кальция) таким углеводородом является ацетилен.

Лишь небольшое количество карбидов имеет техническое применение. Важным исключением является карбид кальция. Карбиды калия и натрия в высшей степени опасны, но они редко встречаются. Когда эти карбиды подвергаются действию воды, выделяется ацетилен с освобождением теплоты в количестве, достаточном для воспламенения газа. Галоиды реагируют с ними при обычной температуре с выделением света и тепла; на них действуют также и минеральные кислоты. Энергично реагируют с ними и окисляющие агенты.

Карбид кальция, наиболее важный в техническом отношении карбид, готовится путем нагревания кокса или антрацита с известью в электрических печах:



На его применении в производстве ацетилена мы уже останавливались в разделе «Ацетилен».

Карбид кальция, как это широко известно, должен храниться в сухих, воздухонепроницаемых контейнерах. При соприкосновении воды, даже в малых количествах, с карбидом (в закрытом пространстве) развивается такое количество тепла, которое достаточно

для того, чтобы заставить карбид заметно накалиться. Благодаря этому температура может оказаться достаточно высокой для того, чтобы довести смесь ацетилена и воздуха до воспламенения; состав смеси должен лежать в определенных пределах. Для ацетилена эти пределы достаточно широки. Многие из так называемых взрывов карбида кальция обязаны своим происхождением именно этой причине. Соприкосновение карбида кальция с различного рода окислительными агентами представляет опасность. Нагрев, пар и трение могут вызвать энергичную реакцию.

Карбид кальция применяется в производстве цианамиды.

Фосфиды. По своим свойствам фосфиды несколько напоминают карбиды. Это — соединения металлов с фосфором. Вообще говоря, более опасны, чем карбиды.

Фосфористый кальций — единственный из встречающихся в торговле фосфидов. При действии воды это соединение выделяет фосфористый водород — газообразный (PH_3) или жидкий (P_2H_4); последний при температуре реакции находится в парообразном состоянии.

Жидкий фосфористый водород уже при обычной температуре самовоспламеняется на воздухе. Воспламеняется также и газообразный фосфористый водород¹.

Благодаря их способности выделять чаще воспламеняющиеся, чем подверженные самовоспламенению, газы и пары, фосфиды должны со всяческой предосторожностью охраняться от возможностей попадания на них влаги.

¹ Чистый фосфористый водород чрезвычайно горюч, но самопроизвольно не воспламеняется. Воспламеняемость же его объясняется наличием в нем жидкого фосфористого водорода (*Прим. ред.*).

Глава XV

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА (продолжение)

Окисляющие вещества (окислители). Соли азотной кислоты (хлораты). Соли хлорноватой кислоты (хлораты). Соли хлорной кислоты (перхлораты). Соли бромноватой кислоты (броматы). Соли иодноватой кислоты (иодаты). Соли хромовой кислоты (хроматы). Двуххромокислые соли (бихроматы).
Перекиси.

Окисляющие вещества (окислители)

Многие вещества, содержащие в молекулах высокий процент кислорода, легко отдают часть его при реагировании с окисляющимися веществами. Среди них следует отметить:

соли хлорноватой кислоты (хлораты); соли азотной кислоты (нитраты); соли бромноватой кислоты (броматы); соли иодноватой кислоты (иодаты); соли марганцевой кислоты (перманганаты); соли хромовой кислоты (хроматы); двуххромокислые соли (бихроматы); соли надсерной кислоты (персульфаты); перекиси и соли надборной кислоты (пербораты).

Другие кислородсодержащие соединения сильнее удерживают кислород; из них отметим: соли серной кислоты (сульфаты); соли сернистой кислоты (сульфиты); соли угольной кислоты (карбонаты); соли борной кислоты (бораты) и соли кремниевой кислоты (силикаты).

В основном эти соли не представляют большой пожарной опасности.

Богатые кислородом вещества могут представлять опасность различного рода.

Во-первых, и это наиболее очевидно, при соприкосновении смеси с легко окисляющимися веществами. Кислород может реагировать с окисляющимися веществами при более низкой температуре, чем воздух. К этому еще следует прибавить, что гораздо большее весовое количество кислорода входит в контакт с окисляющимся веществом, чем если оно будет просто предоставлено воздействию воздуха.

Многие из таких кислородсодержащих солей в смеси с окисляющимися веществами оказываются нестойкими и реагируют с ними при более низкой температуре. Реакция между такими смесями имеет применение в производстве взрывчатых веществ. Трение зачастую оказывается достаточной причиной для того, чтобы вызвать реакцию. Так, если соли хлорноватой или марганцевой кислоты перевозятся

в мешках, то кристаллы этих солей вследствие трения между ними во время перевозки могут послужить причиной пожара.

Большинство этих солей в нагретом состоянии отдает кислород; температура, при которой это происходит, различна для различных веществ. Переокиси калия и натрия отдают кислород при контакте с водой.

Все соли щелочных металлов растворимы в воде. Нормальные азотнокислые соли металлов так же растворимы, как и большинство солей хлорноватой, бромноватой, иодноватой и хлорной кислот. В случае пожара, происшедшего в здании, где эти соли хранились, возникает даже большая опасность, так как к опасностям обычного пожара прибавится еще опасность от крепких растворов этих солей.

Свободные кислоты солей являются гораздо более энергичными окислителями, чем соли, реагируя самопроизвольно при обыкновенной температуре (см. «Самовозгорание»).

Аммонийные соли многих таких кислот (например хлораты, броматы и нитраты аммония), находясь в сжатом состоянии, взрываются от детонации.

Соли азотной кислоты (нитраты)

Нитраты возникают в результате взаимодействия оснований с азотной кислотой. Основания могут быть органического и неорганического происхождения. Во всех случаях, когда применяется термин «нитрат», следует различать собственно нитраты (азотнокислые соли) от органических нитратов, которые обычно называются, хотя и не совсем правильно, нитросоединениями.

Неорганические нитраты растворимы в воде. Наибольшее промышленное применение имеют нитраты щелочных металлов и аммиака.

Азотнокислый натрий встречается в природе в виде мощных отложений; он широко применяется в качестве удобрений и до развития производства синтетических азотистых удобрений служил наряду с побочным продуктом производства — сернокислым аммонием — важнейшим азотистым удобрением.

Азотнокислый калий также встречается в природе, но в меньших количествах; обычно он получается в результате двойного разложения при взаимодействии азотнокислого натрия с калийной солью.

Свойства азотнокислых калия и натрия сходны между собой. Будучи нагреты, они выделяют кислород. Смеси нитратов с органическими веществами взрывают; даже слабое пламя может вызвать взрыв. Азотнокислый натрий впрочем несколько менее опасен, чем азотнокислый калий, благодаря его гигроскопичности; его смеси с органическими веществами, подвергаясь действию воздуха, склонны впитывать влагу.

Известны случаи пожаров, возникших вследствие того, что мешки, содержавшие соли азотной кислоты (нитраты), после недостаточной промывки, развешивались на паровых трубах или радиаторах для просушки.

Многие нитраты не должны входить в состав удобрений, содержащих органические вещества, например мясной порошок, сушеная кровь и т. д., так как это создает опасные смеси ¹.

Под действием серной кислоты нитраты обращаются в бисульфаты и выделяется азотная кислота; таким именно способом в промышленности получалась азотная кислота. Реакция протекает экзотермически. Таким образом серная кислота вступает в реакцию при соприкосновении с нитратами или какими-либо органическими веществами, имеющимися поблизости, например мешками или деревянными конструкциями — в результате почти наверное получится огонь. При применении соляной кислоты получаются окислы азота и хлористый нитрозил (NOCl); эти ядовитые газы выделяются в большом количестве.

Таким образом контакт нитратов с минеральными кислотами опасен.

Кроме органических веществ, также и неорганические окисляющиеся вещества, например металлы (особенно в мелкоизмельченном состоянии), сера и сульфиды, фосфор и фосфиды, карбиды, цианиды и т. п., представляют опасность при соприкосновении их с нитратами.

Азотнокислый аммоний. Азотнокислый аммоний получается при пропускании аммиака в азотную кислоту. Он более растворим, чем натриевая соль.

Азотнокислый аммоний гораздо опаснее азотнокислого калия или азотнокислого натрия, так как, помимо опасностей, возникающих в результате соприкосновения (и реакции) его органическими и окисляющимися веществами, имеется еще опасность, обусловленная его разложением уже при средних температурах. Нагретый до 210° , он распадается на воду и закись азота, поддерживающую горение. При соприкосновении с раскаленными углеродистыми веществами он тотчас реагирует с ними, зачастую с такой силой, что реакция может рассматриваться как взрыв. Он хорошо растворяется в воде. Его температура плавления 152° . Будучи сжат, азотнокислый аммоний сам является взрывчатым веществом, способным взрываться от детонации (а в определенных условиях и от толчка). Двойная соль сернокислого аммония и азотнокислого аммония, известная под названием сульфнитрата аммония, также очень сильное взрывчатое вещество, способное взрываться от детонации или удара.

Азотнокислый кальций. Азотнокислый кальций ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) представляет собой растворимую соль и содержит четыре молекулы кристаллизационной воды. Нагретый до температуры ниже 50° , он растворяется в собственной кристаллизационной воде. Азотнокислый кальций имеет широкое применение в качестве удобрения. Вырабатывается он из полученных синтетических окислов азота и углекислого кальция. Смеси органических или окисляющихся веществ с азотнокислым кальцием хотя и являются опасными, но не образуют столь сильных взрывчатых веществ, как это имеет

¹ А. М. Cameron, Fire Risks in Industry, 7.

место в случае подобного рода смесей с нитратами щелочных металлов. Азотнокислый кальций представляет опасность благодаря его низкой температуре плавления, что позволяет ему легко улетучиваться в случае пожара и проникать сквозь деревянные части строений.

Азотнокислые барий и стронций в технике имеют применение как ингредиенты взрывчатых веществ; применяются они также в пиротехнике для образования цветного пламени в бенгальских огнях, ракетах и т. п.: бариевые соли придают зеленый оттенок пламени, а стронциевые окрашивают его в малиновый цвет. При употреблении для этой цели нитраты смешиваются с легкогорючими веществами.

Остальные нитраты не имеют такого технического значения, и пожалуй наиболее замечательными из них являются азотнокислый свинец и азотнокислое серебро, которые также принадлежат к числу сильных окислителей.

В то время как азотнокислые калий и натрий выделяют кислород и соль азотистой кислоты, нитраты других металлов выделяют главным образом окислы металлов, кислород и окислы азота.

Вследствие их разнообразного применения в промышленности, нитраты могут быть встречены в самых различных зданиях, среди которых следует отметить заводы искусственных удобрений, заводы, изготовляющие красители, заводы тонких химикалий, заводы взрывчатых веществ, кислотные заводы и заводы тяжелых химикалий, химические склады и склады фармацевтических препаратов. На многих предприятиях они имеются и хранятся в больших количествах.

П о ж а р н ы е о п а с н о с т и . Нитраты могут быть источником опасностей во время пожара:

- 1) входя в контакт с горящими органическими веществами, причем получается сильная реакция или взрыв;
- 2) при нагревании их, так как выделяются кислород и ядовитые газы (при хранении в железных бочках может произойти и взрыв);
- 3) выделяя ядовитые и опасные газы в результате энергичной реакции минеральных кислот с нитратами;
- 4) благодаря их растворимости (или легкоплавкости как азотнокислый кальций) — вследствие чего растворы могут стекать в огонь.

Соли хлорноватой кислоты (хлораты)

Хлораты вообще более опасные вещества, чем нитраты. Будучи мощными окислителями, они употребляются в смеси с органическими веществами для производства взрывчатых веществ. Такие смеси хлоратов производят более сильный и разрушительный взрыв, чем смеси нитратов.

Наибольшее применение имеет хлорноватокислый калий; нагревание этой соли было одно время наиболее легким способом добывания кислорода.

Трение и растирание смесей хлорноватокислого калия и органических или окисляющих веществ ведут к возникновению реакции между ними.

Хлораты особенно опасны в случае контакта и реакции с минеральными кислотами, в особенности с серной кислотой. При действии концентрированной азотной кислоты на хлорат получается перекись хлора и выделяется огромное количество тепла; реакция по силе своей напоминает взрыв.

Перекись сама по себе представляет опасное вещество. Если же присутствуют какие-нибудь органические вещества, то они немедленно возгораются с силой, повидимому свойственной взрыву.

Легкость, с которой хлораты и органические или окисляющиеся материалы реагируют в результате трения или умеренного нагревания, побуждает принимать меры осторожности при упаковке и обращении с ними, в особенности при перевозках. Очень важно также предохранять их от «просачивания» наружу, так как хлорноватокислый калий, будучи порошкообразным белым кристаллическим веществом, не особенно заметен. Сметки таких просачивающихся веществ с пылью, пухом и т. п. могут образовать опасные смеси; известны случаи взрывов, получившихся в результате случайного смешивания хлорноватокислого калия с сахаром¹.

Хлорноватокислый аммоний употребляется в качестве взрывчатого вещества или входит составной частью в таковые и может быть взорван посредством детонатора. Будучи нагрет, он быстро и энергично сгорает.

Кристаллы хлоратов калия и натрия при нагревании растрескиваются и осколки кристалликов разлетаются.

Соли хлорной кислоты (перхлораты). Соли хлорной кислоты, подобно солям хлорноватой кислоты, являются сильными окислителями. Хлорнокислый аммоний входит в качестве ингредиента во взрывчатые вещества. Сам по себе он также взрывчат и может быть взорван посредством детонатора. Взрывает он не так резко, как азотнокислый аммоний, но детонирует гораздо легче. Будучи нагрет до 150°, он легко разлагается и при нагреве докрасна легко детонирует.

Соли хлорной кислоты редко можно встретить вне заводов взрывчатых веществ и химических складов.

Они более опасны, чем соли хлорноватой кислоты, при контакте и реакции с минеральными кислотами, в особенности с серной кислотой, так как хлорная кислота представляет собой в высшей степени сильный окислитель; концентрированная хлорная кислота заставляет органические металлы самовозгораться.

Раствор средней крепости (20%) употребляется в лабораториях в качестве реагента (при анализе). Он менее опасен.

Соли бромноватой и иодноватой кислот (броматы и иодаты)

Другие кислородсодержащие кислоты галоидов, а также и их соли равным образом принадлежат к числу сильных окислителей. Соли бромноватой и иодноватой кислот употребляются в производ-

¹ J. G. D y s o n, Transactions of the Institution of Fire Engineers, 1928, 47.

стве тонких химикалий и как реагенты в лабораториях. Наиболее опасны, пожалуй, соли тяжелых металлов; особенно замечательны в этом отношении броматы свинца и серебра. Известны чрезвычайно сильные взрывы, происшедшие в результате трения, например при размалывании, когда органические или окисляющие вещества случайно смешивались с этими веществами.

Броматы свинца и серебра иногда изготавливаются из их ацетатов; в этом случае необходима осторожная и совершенная очистка их от всяких следов органических соединений.

Сжатый бромноватоокислый аммоний способен взрываться от детонации.

Подобно солям хлорноватой кислоты, соли бромноватой и иодноватой кислот образуют взрывчатые смеси с органическими веществами и очень опасны их контакт и реакция с минеральными кислотами.

Соли бромноватой и иодноватой кислот не хранятся обычно в больших количествах.

[Соли хромовой кислоты и двуххромоокисные соли (хроматы и бихроматы)

Соли хромовой и двуххромовой кислот щелочных металлов и аммония растворимы в воде, но соли тяжелых металлов и металлов группы железа не растворимы. Многие из этих соединений (в особенности соли свинца) ярко окрашены и широко применяются в качестве красящих веществ. Желтый крон является двуххромоокислым свинцом; оранжевый крон — основным двуххромоокислым свинцом ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$).

Наряду с применением этих солей при производстве красок следует отметить широкое использование их в производстве типографских красок.

Они образуют взрывчатые смеси с органическими и окисляющимися веществами. Это является источником опасностей на заводах, изготавливающих краски, при засыпке и смешении с другими красящими веществами, способными к окислению, например ламповой сажей, берлинской лазурью (железной солью железистосинеродистой кислоты) или металлическими порошками. Ввиду этого необходимо соблюдать меры предосторожности при хранении солей хромовой кислоты, а равно и бихроматов.

Соли хромовой кислоты и бихроматы, смешанные с растительным маслом, усиливают впитывание кислорода; таким образом эти красящие смеси представляют большую опасность, чем чистое масло. Часто, однако, масла, идущие для таких красящих веществ, бывают частично прокипячены или продуты, чем опасность может быть понижена.

Соли хромовой кислоты, будучи растворимыми кристаллическими веществами, сами по себе не употребляются как красители, но являются отправной точкой при получении их в результате реакции двойного разложения. Они опасны в смесях, так как, будучи силь-

ными окислителями, увеличивают опасность благодаря их растворимости и способности в растворенном виде стекать в огонь.

Двухромокислый аммоний, будучи нагрет, резко разлагается, причем получаются окись хрома, вода и азот.

При воздействии серной кислоты на бихромат образуется трехокись хрома. Это вещество является сильнейшим окислителем, и многие органические вещества, например эфир, при соприкосновении с ним загораются. Капли немного подогретого спирта, падающие на трехокись хрома, воспламеняются.

Легкоокисляющиеся неорганические вещества, такие как фосфор, сера, карбиды и т. д., ведут себя аналогично.

При действии серной кислоты на хромовокислую соль или бихромат в присутствии веществ органического происхождения произойдет немедленное возгорание смеси.

Хромовокислые соли и бихроматы выделяют хлор из соляной кислоты.

Перекиси

Перекиси вообще менее опасны, чем разобранные выше вещества. Имеются, однако, исключения из этого общего правила; таковы, например, перекиси щелочных металлов, т. е. перекиси натрия и калия. Перекись аммония неизвестна.

При действии воды на перекись натрия выделяется кислород и образуется гидроокись натрия. Реакция протекает экзотермически. Если при этом присутствуют органические или окисляющиеся вещества, то они возгораются. Многие несчастные случаи возникли именно вследствие этих причин. Поэтому контейнеры, содержащие перекиси, всячески предохраняются от попадания влаги, так как кислород может создать внутреннее давление, что вызовет разрушение контейнера и разбрасывание содержимого. В результате перекиси могут войти в соприкосновение с окислителями и создастся возможность возникновения пожара.

Перекись бария при нагревании выделяет кислород. Этот процесс нашел себе применение в производстве кислорода. Нагретая с разбавленной серной кислотой она образует перекись водорода. Перекись бария образует взрывчатую смесь при соприкосновении с органическими веществами; при контакте со щелочами образуется перекись водорода (распадающаяся затем на кислород и воду).

Перекиси металлов группы железа не представляют особенных опасностей, за исключением перекиси хрома, о которой уже было упомянуто.

Окись железа может окислять определенные металлы; порошкообразный алюминий, например, восстанавливает окись железа до металла. Теплота реакции достаточна для расплавления восстановленного железа. Чтобы вызвать реакцию, требуется некоторое определенное количество тепла; на практике в смесь окиси железа и порошкообразного алюминия вводится кусок магниевой ленты и поджигается. Теплота горения магния достаточна для поднятия температуры до точки, необходимой, чтобы вызвать реакцию. Эта реакция

нашла себе широкое применение при сварке стыков стальных рельсов и т. д. (алюминотермия), но теперь в большинстве случаев ее вытесняет электросварка. Впрочем она и до сих пор применяется в тех местах, где электрическая энергия отсутствует или ее почему-либо недостаточно.

Высшие окислы тяжелых металлов, например окислы свинца (двуокись PbO_2 и сурик Pb_3O_4), действуют как окислители. Таким образом, при растирании их с фосфором, серой, сульфидами и т. д. происходит энергичная реакция. Взрывчатая смесь может быть получена из этих окислов и органических веществ.

Окись серебра (Ag_2O), хотя и не является перекисью, но обладает свойствами ее. При 260° окись разлагается — кислород улетучивается, остается металл.

При воздействии соляной кислоты на перекиси выделяется хлор.

Некоторые высшие окислы могут храниться значительными количествами, например окись железа и свинцовый сурик (в производстве красок). Окись железа обычно не считается опасной.

Перекиси щелочных металлов, будучи очень опасными, требуют при хранении принятия особых мер предосторожности, в особенности важно устранить проникание влаги и паров; нельзя также пользоваться металлическими приемниками и вместилищами и т. д.

Перекиси кальция и магния, употребляющиеся в аптекарском деле, как известно, обладают способностью самовозгораться при контакте с бумагой, пропитанной жирами, идущими на изготовление помад, мазей и т. д.

Глава XVI

САМОВОЗГОРАНИЕ

Причины самовозгорания. Текстиль. Целлюлоза. Высыхающие масла. Прибор Мак-Кея. Иодное число. Вареные масла. Сушители. Пирофорный углерод. Джут. Конопля. Лен. Сульфиды. Гидриды. Кислородные кислоты. Галоиды. Минеральные кислоты. Азотная кислота. Действие воды на некоторые вещества.

Термин «самовозгорание» в действительности применим ко всем реакциям, происходящим самопроизвольно, если созданы необходимые условия. Термин имеет целью определить возникновение реакции, выделяющей свет и тепло, без применения к реагирующему веществу теплоты от внешнего источника.

Рассмотрим знакомый нам лабораторный опыт — действие металлического калия на воду. Если на воду бросить кусочек металлического калия, реакция начнется немедленно. Калий плавится и начинает гореть. И калий и вода первоначально имели нормальную температуру, но при соприкосновении их возникает реакция, производящая свет и тепло. В этом случае условия таковы, что реакция между калием и водой (экзотермическая) начинается при обыкновенной температуре, не получая препятствия со стороны охлаждающего действия массы воды; температура повышается настолько, что оказывается достаточной, чтобы расплавить калий, превратить в пар и, наконец, довести пары до температуры их воспламенения в воздухе. Теплота, образующаяся при горении паров калия, достаточна для того, чтобы воспламенить водород, выделенный при реакции.

Во многих случаях самовозгорания (подавляющее большинство) видимое горение является следствием того, что окисляющее вещество, способное гореть в воздухе, доходит до температуры возгорания или в результате медленного окисления или вследствие другой реакции, происходящей между горючим веществом и воздухом, как например, в случае с калием и водой.

В случае самовозгорания, возникающего вследствие окисления в воздухе, вещество начинает окисляться при обыкновенной температуре. Такая реакция экзотермична — теплота выделяется.

Если количество образующегося тепла больше того, которое может излучиться или уйти в результате теплопередачи, то температура вещества повышается. Благодаря этому ускоряется процесс окисления, вследствие чего в свою очередь усиливается выделение тепла.

Если теплота в этих условиях образуется в количествах больших, чем может рассеяться, то температура повысится еще далее, до тех пор, пока окончательно не будет достигнута температура воспламенения вещества, когда начинаются энергичное окисление, выделение света и сильно возрастает теплоотдача.

Причины самовозгорания

Самовозгорание может возникнуть, когда:

- 1) окисляющееся вещество находится в состоянии тонкого измельчения;
- 2) окисляющееся вещество представляет для соприкосновения с воздухом большую поверхность сравнительно с его массой; оно может и не быть в состоянии тонкого измельчения;
- 3) окисляющееся вещество находится в состоянии или виде, более способном к реагированию, чем то, в котором оно обычно находится;
- 4) температура окисляющегося вещества повышается путем трения;
- 5) в результате реакции получаются вещества, самовозгорающиеся в воздухе при нормальных условиях;
- 6) вещества, соединяющиеся с огромным выделением тепла и света при обычной температуре, помещаются вместе;
- 7) вещества, реагирующие при обычной температуре медленно, с выделением теплоты, помещаются вместе; выделившееся тепло повысит их температуру тем скорее, чем больше количество выделяющегося тепла будет превосходить тепло, способное рассеяться;
- 8) температура органических веществ повышается в результате биохимической реакции.

Выше приведена простейшая схематическая таблица случаев, могущих иметь место, однако может возникнуть мысль, что точная классификация подобного рода явлений не может быть сделана, так как различные группы явлений связаны друг с другом. Самовозгорание может возникнуть в результате более чем одной причины.

Рассмотрим вопрос детальнее.

Когда окисляющееся вещество находится в состоянии тонкого измельчения, оно обладает гораздо большей поверхностью, чем в том случае, когда оно представляет компактную массу. Так например, при делении кубика с ребром в дюйм на маленькие кубики, ребро которых будет составлять $\frac{1}{300}$ ребра нашего исходного кубика, поверхность увеличивается в 300 раз, хотя масса кубика останется прежней.

Так как окисление происходит на поверхности тел, то в каждый данный момент времени большее число молекул воздуха и тела войдут в соприкосновение друг с другом, чем в том случае, когда тело находится в компактном виде, следовательно и возможность окисления сильно возрастет.

Хотя тело и будет разбито на большое число «телец» (частиц), все же увеличение занимаемого ими пространства будет незначитель-

но по сравнению с увеличением поверхности, и соответственно с этим и рост излучения полученного тепла не будет близок по величине к росту окисления — таким образом, температура будет все время расти. При возрастании температуры скорости реакций также будет возрастать, пока, наконец, не будет достигнута температура возгорания вещества.

Молекулы, находящиеся на поверхности вещества, слабее удерживаются силами сцепления и легче будут вступать в реакцию.

Находящееся в атмосфере газа твердое тело обладает свойством сгущать молекулы газа на своей поверхности, как бы образуя на ней чрезвычайно тонкий слой плотного газа. Такое сгущение газа на поверхности твердого тела носит название «адсорбции».

Таким образом, в каждый данный промежуток времени соприкасается большое количество молекул вещества в газе. В результате такой адсорбции повышается температура тела и, следовательно, усиливается реакция.

В качестве примера самовозгорания вещества, находящегося в состоянии тонкого измельчения, можно взять фосфор. Фосфор в своей обычной компактной массе, предоставленной действию воздуха, окисляется и, если условия благоприятны, то в конце концов может иметь место самовозгорание. Как известно, фосфор легко растворяется в сероуглероде. Если такой раствор фосфора в сероуглероде вылить на фильтровальную бумагу и дать возможность растворителю испариться, то на фильтре останется порошкообразный фосфор в состоянии тонкого измельчения. Поверхность фосфора теперь будет больше, чем в том случае, когда он был компактной массой, окисление, следовательно, пойдет быстрее и порошкообразный фосфор быстро воспламенится.

В качестве другого примера можно привести металлическое железо. В компактной форме оно довольно устойчиво в отношении окислителей, и горение может произойти лишь в атмосфере кислорода, да и то при высокой температуре. Если же окись железа восстановить до металла в токе водорода, то полученный таким образом металл будет находиться в состоянии тонкого измельчения. Предоставленная действию воздуха кучка такого мелкораздробленного железа легко поглощает кислород, и если кучка достаточно велика для того, чтобы температура повышалась быстрее, чем будет происходить рассеивание тепла, она наконец накалится до свечения. Металлическое железо, предохраненное в течение некоторого времени от действия воздуха, постепенно теряет это свойство.

Вторая причина — то, что окисляющееся вещество предоставляет большую поверхность воздуху сравнительно с данным объемом — строго говоря, может быть отнесена к первой. Впрочем, этот фактор можно рассматривать и в отдельности, так как здесь налицо множество различных условий, нередко приводящих к повышению температуры материалов до точки самовозгорания. Примеры могут быть почерпнуты из практики текстильной промышленности.

Текстиль

Текстильные изделия, вследствие своего строения, предоставляют воздуху большую поверхность.

Нормально волокнистые растительные материалы состоят из клеток ¹ целлюлозы и родственных ей веществ, окружающих или поддерживающих вместе живые клеточки, содержащие углеводы, протеин, минеральные соли, жиры и другие тела, растворенные или взвешенные в воде. Волокнистые материалы состоят из стенок этих клеточек, удерживаемых вместе более толстостенными клеточками трубок или сосудов, по которым поднимаются и распространяются жидкие продукты, необходимые для жизни растений, из корней и из одной части растения в другую.

Эти-то волокна (в основном состоящие из целлюлозы) и применяются в промышленности для производства бумаги и тканей. На фабриках эти волокна подвергаются химической и физической обработке для устранения нецеллюлозных веществ и высушиваются. Волокнистое строение целлюлозы сохраняется вместе с воздушными пространствами. Благодаря наличию этих пространств кислород воздуха легко может войти в тесный контакт с отдельными волокнами целлюлозы. Явление поверхностной «адсорбции» может иметь место также и здесь.

Вопрос о том, может ли происходить самовозгорание волокон целлюлозы, обсуждался много раз, но до сих пор не разрешен. Ранее многие исследователи утверждали, что самовозгорание произойти не может. Последние исследования обнаружили присутствие в волокнах целлюлозы микроорганизмов, способных разрушить их. Таким образом, проблема принимает новый аспект.

Случаи воспламенения грузов волокон, состоящих в значительной степени из целлюлозы, были так часты, что потребовались особые экспериментальные работы для решения вопроса. Например, за период с 1920 по 1929 гг. произошло 112 пожаров на кораблях, перевозивших джут между Индией ² и Америкой. Известно, что определенное влияние имеет действие бактерий, однако до сих пор неизвестно, действительно ли вторичное брожение, вызываемое бактериями или энзимами, может настолько повысить температуру, что она окажется более высокой, чем та, что получилась в результате первичного процесса и притом, — что это вторичное повышение температуры столь велико, что может вызвать окисление полученных продуктов и наконец самой целлюлозы (См. «Самовозгорание сена»).

Для своего роста бактерии требуют наличия некоторого количества азотсодержащих веществ, а также незначительных количеств (следов) минеральных веществ. Таким образом, химически чистая целлюлоза не подвергнется нападению бактерий, и случаи самовозгорания скорее возможны в неочищенных волокнах, чем в обработан-

¹ Хлопковое волокно, конечно, не представляет собой клетчатки растения, а является пушком, окружающим семя.

² Policy, Holder, 1929, XLVII, 1522.

ных, в целях удаления нецеллюлозных веществ, хотя бы эта очистка и не была полной.

Насколько известно, чистая целлюлоза не начинает окисляться при обыкновенной температуре и, следовательно, нагревание от прямого окисления не может быть вызвано при этих температурах.

Целлюлоза. Целлюлоза, подвергнутая действию температуры значительно более низкой, чем ее температура возгорания, будет разлагаться, выделяя углерод. Например, если бумагу продолжительное время подвергать действию температуры кипения воды (100°), она обуглится. Хлопок, как уже было упомянуто, будет показывать начинающееся обугливание при температуре немного выше кипения воды.

Полученный в таких условиях углерод может быть пирофорным. Этот момент крайне важен и для хранения хлопка, конопли, джута и т. д. вблизи паровых труб (в частности подающих пар под высоким давлением) или под самой крышей. Не следует, однако, полагать, что в данном случае мы имеем дело с самовозгоранием самой целлюлозы, как таковой.

Растительные волокна могут вообще рассматриваться как источник самовозгорания благодаря их способности поглощать окисляющие вещества. Хлопок, джут, конопля, шерсть, шелк и бумага обладают большой поглощающей способностью, так что воздушные пространства в их волокнах могут быть полностью или частично заполнены поглощенной жидкостью.

Такие окисляющие материалы, как например высыхающие масла, легко распространяются по поверхности и подвергаются окисляющему действию не только атмосферы, но также и воздуха, заключенного в порах или между слоями тканей. Такая комбинация наиболее опасна, если масло лишь частично заполняет воздушные пространства, так как, если пространства заполнены, меньшие поверхности масла подвергаются действию воздуха.

Хлопчатые и другие ткани практически действуют, как катализатор при окислении. Это может быть легко доказано простым лекционным экспериментом. Кусочек ваты погружают в эфир; после легкого нагревания для удаления большей части эфира вата будет охвачена (снаружи) голубоватым пламенем; легко могут быть обнаружены при этом продукты окисления эфира. Окисление эфира получилось в результате каталитического действия поверхности хлопка. Такое пламя известно под названием «холодного пламени»; окисление протекает медленно, выделение тепла невелико. При более длительном нагревании хлопка «холодное пламя» может перейти в обычную форму, и вся масса хлопка может вспыхнуть.

Высыхающие масла

Большинство растительных и животных жиров присоединяет кислород, образуя продукты окисления, при нормальной температуре (этим свойством обладает также скипидар). Количество прини-

маемого таким образом кислорода различно для различных масел. Из растительных масел наибольшее количество кислорода принимают льняное и конопляное масла, а из животных масел — рыбий и тюлений жиры. Такое поглощение и окисление сопровождаются выделением тепла. Полагают, что это обусловлено наличием в масле веществ, известных под названием линолевой и линоленовой кислот, которые могут быть окислены в «линоксин» (твердое вещество).

При большом содержании линоленовой кислоты скорее поглощается кислород и большой процент его может быть принят. Как уже упоминалось, льняное масло занимает в этом отношении первое место. Количество «линоксина», который может быть образован этими маслами, достаточно для того, чтобы после известного срока воздействия на них воздуха, превратить их в твердое вещество, почему они и называются «высыхающими маслами». Благодаря этому свойству они оказываются ценными при производстве лаков и красок. Высыхающие масла образуют непроницаемую, прочную поверхность, приятную для глаз и защищающую поверхность покрашенных предметов.

Льняное масло способно принимать кислород в количестве от 10 до 30% собственного веса в зависимости от условий, при которых протекало окисление. Вес масла, конечно, не увеличивается на столько же, так как известная часть его (компонент), окислившись в углекислоту и воду, улетучится. Впрочем, такое (полное) окисление все же будет мало по сравнению с тем, что имеет место при образовании «линоксина».

Эта способность высыхающих масел поглощать кислород очень опасна, особенно если масла впитаны тканями.

Размеры опасности зависят от:

- a) сорта масла — льняное масло наиболее опасно;
- b) сорта волокна — хлопок и джут наиболее опасны;
- c) количества впитанного масла; имеется точка максимальной опасности. Количество масла больше определенного для данного объема волокна будет снижать опасность благодаря полному заполнению маслом воздушных пространств как внутри самих волокон, так и между ними, вследствие чего поверхность, подвергаемая действию воздуха, уменьшается;
- d) температуры воздуха и промасленных волокон;
- e) размеров охлаждения, которое может получиться благодаря проводимости воздуха и окружающих предметов.

Небольшое количество хлопковых отходов, пропитанных льняным маслом, может повысить температуру вплоть до самовозгорания. Хлопок в количестве нескольких фунтов может стать совсем горячим внутри, так как температура наружных частей его может быть не на много выше температуры окружающей атмосферы, так как хлопковые отходы являются плохим проводником тепла. Автору известны случаи пожаров, вызванных небольшими количествами промасленных отходов, оставленных на деревянных верстаках.

Аппарат Мак-Кея. Способность масел к самовозгоранию испытывается аппаратом, известным под названием «испытательного аппарата Мак-Кея для пропиточных масел»¹ (рис. 4).

Этот аппарат спроектирован В. В. Мак-Кеем (из Лидса) ввиду потребности в достаточно полном испытании склонности масел произвольно создавать тепло на заводах, где производится пропитка.

Метод является исключительно сравнительным, так что в качестве инструкции могут быть даны лишь результаты сравнения работ различных операторов. Прежде чем приступить к основному испытанию, рекомендуется проделать несколько опытов, скажем, с хорошим свежим оливковым маслом (безопасно), а затем с хлопковым маслом (опасно), и полученные результаты сверить с данными, приведенными в таблицах.

Для испытания взвешивается 14 г масла или наполняется предусмотренная мерка, потом выливается в неглубокий сосуд, куда помещено 7 г хлопкового «пуха» (связки хлопкового «пуха» предусматриваются для аппарата каждая весом в 7 г). Хлопок должен быть аккуратно расщипан руками, и масло должно осторожно наливаться, притом так, чтобы пропитать всю массу. Расщипывание и соединение с маслом должны быть сделаны в высшей степени аккуратно, так как успех опыта в значительной степени зависит даже от способа наливания масла.

Промасленный хлопок помещается в цилиндрическую клетку *C* (рис. 4). Термометр устанавливается так, чтобы хлопок окружал его. Как только это сделано, нужно проверить, хорошо ли кипит вода в водяной рубашке *W*. Затем клетка вставляется во внутренний котел, и крышка закрывается так, чтобы термометр оставался на месте. Вращающаяся муфта *D* предназначена для того, чтобы удерживать термометр в нужном положении. После того как крышка надеята, перед ее наворачиванием нужно установить термометр таким образом, чтобы красная пометка на нем была видна. *A* и *B* — трубки для тяги воздуха в направлении, указанном стрелками.

Вода в наружной рубашке поддерживается в состоянии постоянного кипения, и повышение температуры отмечается по прошествии каждого часа.

В случае особо опасных масел, например хлопкового масла и некоторых торговых сортов олеина, термометр отмечает температуру свыше 100° через час. Начиная с этого момента — спустя полтора часа — температура быстро достигает свыше 200°.

Дальнейшее пребывание термометра внутри при столь быстром повышении температуры не дает ничего, возникает только опасность, что он лопнет, если масса вспыхнет.

В результате многочисленных опытов может быть выведено, как правило, что если какое-либо масло вследствие определенных условий дает повышение до 200°, то его следует считать опасным; худшие же с точки зрения пожарной опасности масла будут давать еще более быстрое повышение температуры.

Хотя обычно опыты производятся с хлопком («пухом»), но могут применяться и шерсть и лен и другие волокнистые вещества или их смеси. В этом случае оператор должен себе установить известный стандарт в отношении опасных и неопасных масел; в частности, нужно заметить, что применяемые во всех опытах волокна должны быть одной и той же степени тонкости.

¹ Описание его заимствовано из каталога фирмы, изготовляющей аппарат (Reinolds & Branson).

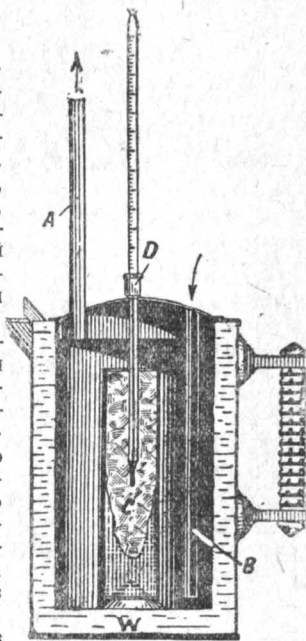


Рис. 4.

При всех опытах нужно принимать меры против возможности попадания влаги во внутренний сосуд как из водяной рубашки, так и извне, так как попадание влаги будет ускорять повышение температуры и давать сбивчивые результаты.

Это испытание в связи с определением температуры вспышки позволяет судить о безопасности и других качествах пропиточного масла неизвестного происхождения. При небольшой практике осторожный оператор сможет добиться ценных результатов.

Ниже приводятся цифры (из того же каталога), полученные при работе с этим аппаратом.

Применяемое масло	Температура, достигнутая за час (°C)	Температура, достигнутая за 1 ч. 15 м. (°C)	Температура, достигнутая за 1 ч. 30 м. (°C)	Максимальная температура (°C)	Время	
					час.	мин.
Хлопковое	125	242	—	242	1	15
»	128	212	225	225	1	30
»	112	177	204	211	1	45
»	139	—	—	200	1	04
Олеин	98	101	102	110	2	08
Оливковое нейтральное	98	100	101	235	5	15
Смесь: 1 ч. хлопкового и 3 ч. оливкового	99	105	112	200	1	52

Приведенные выше опыты показывают, что из испытанных образцов хлопковые масла должны рассматриваться как опасные, а olein и оливковое масло — как безопасные.

Эффект смешивания некоторого количества хлопкового масла с оливковым выразился в быстром повышении температуры, происшедшем после 1½ час.

Подобно тому, как поглощение кислорода вызывает повышение температуры, так же точно и повышение температуры в свою очередь повышает поглощение кислорода. При повышении температуры процесс сильно ускоряется. Повышение количества поглощаемого кислорода при более высоких температурах делает хранение промасленных тканей в теплых помещениях более опасным, чем в тех, где температура нормальна.

Наличие высокого процента свободных ненасыщенных жирных кислот повышает склонность масла к нагреванию; такое же действие оказывает и присутствие металлических соединений, особенно железа.

Иодное число. Было найдено, что «иодное число», т. е. количество иода, поглощенного маслом (с образованием иодистых соединений), может служить показателем связанной с этим склонности вещества к самовозгоранию. Высокое «иодное число» (для масла

в его нормальном состоянии) является показателем, что вещество содержит «ненасыщенные соединения», т. е. способно присоединять атомы других элементов в результате реакции присоединения. Масло, принимающее иод, легко окисляется.

Приводимая ниже таблица дает величины иодного числа для ряда масел и жиров.

Льняное масло	170—200
Конопляное масло	140—165
Хлопковое масло	104—116
Сурепное масло	95—105
Касторовое масло	84—90
Оливковое масло	82—90
Рыбий жир	154—170
Говяжье сало	32—55
Молоко коровье (жир)	26—42

Выше приведены средние цифры, но иногда показатели по отдельным из них выходят из этих пределов.

Некоторые животные и растительные масла не представляют определенного соединения, а являются смесью нескольких соединений (главным образом глицеридов) в количествах, колеблющихся в определенных пределах. Таким образом иодное число масел из одних и тех же растительных и животных веществ не всегда имеет одну и ту же величину, хотя колеблется обычно в определенных пределах (см. таблицу).

Хранение жирных масел и т. д. Там, где применяются животные и растительные масла, особое внимание должно уделяться чистоте и исключительной опрятности. Тряпье, хлопковые очесы и т. д., применяющиеся для очистки и протирки, не должны разбрасываться: их следует складывать в металлическое вместилище, специально для этого предназначенное. Там же, где из тряпья масло не извлекается, тряпье должно периодически сжигаться, лучше всего ежедневно перед закрытием помещения на ночь.

Смеси растительных (или животных) и минеральных масел (как и смазочных) при определенном наличии жирных масел могут быть опасны. В одном случае, известном пишущему эти строки, такому маслу была дана возможность вытекать из хранилища на деревянные части, находившиеся в непосредственной близости к топящейся печи и покрытые пухом и т. д. (все они оказались таким образом поглотителями). В результате дерево самовозгорелось. Такие смеси менее опасны, чем чистые жирные масла; размеры опасности зависят от количества (или природы) растительных или животных масел, имеющих в наличии.

Производства, где применяются жирные масла, очень многочисленны; в самом деле, их можно встретить почти повсюду. Среди предприятий и помещений, в которых они могут быть встречены, должны быть упомянуты прежде всего маслобойни, затем производства: красочное, лаковое, линолеума, маргарина, далее—хлопчатобумажные, шерстяные и текстильные фабрики (в особенности); произ-

водство консервов, удобрений из материалов животного происхождения и т. д.

Поэтому в помещениях, где хранится большое количество тканей и сырых материалов, необходимо остерегаться возможностей загрязнения маслом. Например, при наличии хлопка в кипах один кусок промасленного хлопка, попавший в кипу чистого хлопка (скажем, в середину кипы) может вызвать пожар. Многие пожары были вызваны именно такими причинами.

Если маслянистые материалы хранятся в мешках, то мешочная ткань обычно впитывает масло, и в этом случае может создаться определенная опасность, особенно с внутренней стороны мешка или в его нижних слоях. Масло распространится по большой площади, а тесное нагромождение не даст возможности рассеиваться теплу, тогда как воздух все же сможет медленно просачиваться.

Автором был исследован пожар, происшедший на складе, на котором хранилось гуано в мешках. Гуано содержало 17% масла — исследование показало, что джутовые мешки впитали большое количество масла¹.

Опасности такого рода могут иметь место также и на фабриках, где перерабатываются рыбные и мясные продукты. Особое внимание должно быть уделено вентиляции складов; нельзя также допускать складывания мешков в очень высокие штабеля.

Искусственная шерсть («шолли») опасна как в мешках, так и навалом вследствие содержащегося зачастую высокого процента масла. Автор иногда находил в ней от 16 до 18% масел.

Это масло может быть «пропиточным», а не «природным» маслом из шерсти (см. «Шерсть»). Употребляемое для пропитки масло зачастую может оказаться склонным к самонагреванию. При хранении искусственной шерсти такого типа должны быть приняты большие меры предосторожности.

Красное масло. Вещество, известное под названием «красного масла», применяется при окраске хлопковых товаров в красный цвет ализарином. Касторовое масло обрабатывается серной кислотой для получения рицинолово-серной кислоты. При процессе обработки образуется большое количество тепла, и сосуды, в которых происходит реакция, должны содержаться холодными. Серная кислота удаляется промывкой, а рицинолово-серная кислота частично нейтрализуется аммиаком, едким кали и едким натром. В результате получается сложная и зачастую опасная смесь щелочных солей кислоты, смешанных с нейтрализованной рицинолово-серной кислотой, следами сложных эфиров кислоты и другими веществами. Красное масло может быть полностью нейтрализовано или ощелочено.

Вареное льняное масло. Отвердевание или высыхание льняного масла и других высыхающих масел происходит слишком медленно, чем затрудняется его техническое применение, например в производстве красок, поэтому необходимо ускорить этот процесс. Это делается двояким образом: во-первых, добавлением в масло

¹ A. M. Cameron, Fire Risks in Industry, 6.

сушащих веществ, действующих главным образом как катализаторы при окислении; во-вторых, частичным окислением масла перед употреблением для отдельных технических надобностей, для которых оно требуется. В обычной практике процессы комбинируются, т. е. сушители добавляются к уже ранее частично окисленному маслу.

В качестве «сушителей» первоначально применялись окись свинца, окись железа и двуокись марганца.

Эти вещества нерастворимы в льняном масле, а так как было замечено, что растворяющиеся сушители действуют лучше, то теперь обычно применяются растворяющиеся вещества. Обычно применяются марганцевые и свинцовые соединения, которые растворяются в скипидаре перед тем, как быть добавленными в масло, так как растворение будет идти гораздо медленнее, если их добавлять прямо в масло.

Окисление производится нагреванием масла в присутствии воздуха. Одно время на некоторых заводах масло нагревалось на свободном огне в открытых котлах. Масло поглощает кислород из воздуха, становится гуще, и получающийся в результате этого продукт называется «вареным маслом». Опасности, связанные с этими процессами, частично обусловлены возможностью разбрызгивания масла и попадания его в пламя, частично тем, что выделяющиеся пары являются сильно воспламеняющимися (а иногда при температуре процесса — и самовоспламеняющимися), а также возможностью слишком большого повышения температуры против той, которая нужна для нагревания котла.

Теперь нагрев масла чаще всего производится в закрытых сосудах и в отсутствии воздуха, причем происходит процесс полимеризации и «самоокисления» (одна часть молекулы окисляется за счет другой). Нередко такие масла, будучи подвергнуты действию воздуха, могут так же легко принимать частицы кислорода, как и невареное масло. Опасность таких масел зависит от легкости или быстроты, с которой принимается кислород, о чем будет идти речь ниже.

Масло может быть подвергнуто «продуванию», т. е. пропусканию через него воздуха во время его нагрева; сушители должны быть прибавлены ранее. Степень окисления обусловлена размерами продувания.

Вопрос о том, какое масло — «вареное» или «продутое» — или иное какое-либо высыхающее масло более (или менее) опасно, чем сырое, весьма важен. Склонность масла к самовозгоранию зависит от быстроты и количества поглощенного кислорода. Масло, поглотившее достаточное количество кислорода, менее опасно, чем сырое. Почти то же можно сказать и о масле, окисленном почти до насыщения. Такое масло при испытании на аппарате Мак-Кея дает очень малое повышение температуры.

Хорошо продутое масло мало опасно, так как окисление в нем произведено почти полное, в совершенно же жидком масле окисление очень мало.

Продутое масло может однако содержать «сушители», которые, как было упомянуто, действуют с большой силой как катализаторы,

продолжая окисление. Может оказаться, что частично окисленное масло будет и дальше принимать кислород с такой же легкостью, как и сырое масло, не содержащее сушиителей. Слабо продутое масло, содержащее сушиители, возможно окажется более склонным к окислению, а потому и более опасным, чем сырое. При нарастании степени окисленности масла понижение способности к окислению будет служить противодействием влиянию присутствующих сушиителей и масло будет менее опасно. Частично проваренное или продутое масло более опасно, чем сырое, но если степень его проварки или продутости достаточна, то оно становится менее опасным.

Если к непроваренному или непродутому маслу случайно были добавлены сушиители, то процесс высыхания в этом случае при обычной температуре будет проходить быстрее. Такое масло в «невывышенном» состоянии будет опаснее сырого. Добавка к маслу некоторых красящих веществ (для получения краски) может повысить опасность самовозгорания, если добавленные вещества являются носителями кислорода (например желтый и оранжевый хром). Основанием таких красок должно быть хорошо сваренное масло, но опасность, конечно, будет зависеть от степени продутки или варки.

Некоторые вещества в том виде, в котором они обычно встречаются, не показывают склонности к произвольному окислению, но могут окислиться, попав в условия, способные привести их в более реактивное состояние. Если вещество находится в состоянии, в котором оно наиболее легко самовозгорается при обыкновенной температуре, оно называется «пирофорным».

Пирофорный углерод

В качестве особо интересного (и важного) вещества, имеющего это свойство, следует назвать углерод. Если тартрат свинца разложить, нагревая его, то одним из продуктов разложения будет углерод. Если такой углерод подвергнуть действию воздуха, он сразу же воспламеняется (это явление легко получить, нагревая тартрат свинца в пробирке и затем вытряхивая содержимое). Частицы углерода при контакте с воздухом накаливаются до свечения. Получаемый таким образом углерод находится в состоянии тонкого измельчения и в таком виде легче будет соединяться с кислородом при обыкновенной температуре.

Пирофорный углерод не всегда получается при разложении большинства веществ, содержащих углерод. Органические вещества, например дерево, хлопок, бумага, джут и конопли, подвергаясь в течение продолжительного периода нагреву при температуре значительно более низкой, чем та, при которой они немедленно обугливаются, будут постепенно и медленно обугливаться. Такой уголь обычно не воспламеняется при обыкновенной температуре; тем не менее он будет возгораться при более низкой температуре, чем та, при которой обычно уголь воспламеняется.

Углерод получается в результате разложения органических веществ, таких, как целлюлоза, крахмал и т. д. Дерево, нагреваемое в течение продолжительного времени до температуры 150°, принимает

заметную коричневую окраску; когда же температура повышается до 250—255°, вещество дерева совершенно преобразуется в коричнево-черную форму углерода. Этот углерод гораздо легче окисляется и имеет более низкую температуру воспламенения, чем углерод, полученный в результате обугливания под действием высоких температур. Тепло паровых труб высокого давления способно производить такой углерод и заставлять его самовозгораться.

Не может быть особых сомнений в том, что пожары, происходящие в жилых домах, зарождающиеся от возгорания деревянных балок, проходящих вблизи печей и дымоходов, обусловлены именно возгоранием угля, образовавшегося при низких температурах.

Если в течение продолжительного времени дерево подвергается действию относительно низких температур, как было упомянуто, то возможно образование угля; при условии продолжительного нагревания дерева потребуется температура, очень мало переходящая за 100°. Чем ниже температура карбонизации, тем ниже температура возгорания угля.

Углерод сохраняет пирофорные свойства, не подвергаясь окислению, и теряет их при выветривании, хотя и может остаться способным к возгоранию при более низких температурах, чем обычные.

Вероятно, что это обусловлено тем, что молекулы, образующие поверхность вещества, находятся в устойчивом состоянии, а с течением времени переходят в более устойчивое положение и сближаются друг с другом, как бы «укрепляя» таким образом поверхностную оболочку. Кислород, поглощаемый поверхностью частиц (если вещество, подвергнутое действию воздуха, не самовозгорится), будет окислять углерод, и в результате на поверхности тела образуется пленка (слой) уголекислоты, которая будет предохранять углерод от дальнейшего окисления.

Д ж у т, к о н о п л я и л е н. Джутовое, хлопковое и льняное волокно гораздо более опасно, чем дерево или бумага. Теплота радиаторов, прямое действие солнечных лучей и хранение вблизи железных крыш способны, как известно, приводить углерод в джуте в пирофорное состояние. Очесы или пух от джута также имеют низкую температуру воспламенения. Гант¹, например, утверждает, что температура воспламенения для них всего лишь 257° Ф (107,22° Ц).

Из того факта, что бумага и хлопок обугливаются при низкой температуре, становится очевидно, что это свойство обугливания принадлежит целлюлозе, так как бумага состоит почти из чистой целлюлозы.

Уголь, полученный при обугливании тканей, обладает сильными реактивными свойствами, так как иногда обугливание происходит при сравнительно низких температурах. Температура воспламенения угля, подвергнутого выветриванию, повышается и он труднее окисляется.

Такой уголь, хотя, вообще говоря, и не пирофорен, тем не менее возгорается при сравнительно низких температурах, что может

¹ Т. Н. Н а н т, Chemical Age, 1920, II, 492.

произойти и со строением, когда остались, например, головни. Обугленные волокнистые материалы должны поэтому удаляться из строений и выбрасываться вон. Наконец, среди обуглившихся веществ могут остаться и раскаленные, которые могут вспыхнуть пламенем.

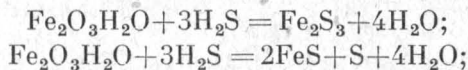
Свежеполученная сера может, при определенных условиях, самопроизвольно воспламениться, но, вообще говоря, для этого вещество должно быть в состоянии тонкого измельчения или же его температура должна быть повышена, скажем, посредством трения, например при растирании.

Известны случаи возгорания свежевосстановленного (раскисленного) железа. И в этом случае тонкая измельченность вещества обязательна — условия реактивности являются следствием реакции раскисления, так как по прошествии некоторого времени способность к самовозгоранию уменьшается и, наконец, пропадает. Это свойственно, пожалуй, всем окисляющимся веществам (свежеприготовленным).

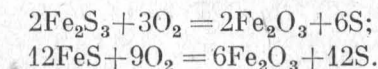
Сульфиды

В некоторых случаях свойства эти в течение некоторого времени остаются неизменными. Большинству сернистых металлов (сульфидов) присущи эти свойства; отметим здесь сульфиды щелочных металлов, бария и кальция и сульфиды железа. Эти сульфиды склонны к самовозгоранию не только тотчас же после получения, но и после хранения в продолжение долгого времени [об отношении сернистого железа (колчедана) к самопроизвольному возгоранию каменного угля говорится в разделе «Самовозгорание каменного угля»]. Их возгорание зачастую вызывает пожары на газовых заводах. Сульфид железа образуется в результате реакции между сероводородом, имеющимся в неочищенном газе, и гидроокисью железа, применяемой в очистителе.

Сернистое железо (окисное и закисное) и сера получаются, когда окисел подвергается действию воздуха или пару дается возможность прогонять воздух через него. Окись железа (которая становится гидратированной) снова образуется, и происходит осаждение серы. Тепло, возникающее в результате окисления сульфидов, под действием воздуха может возрасти настолько, что вызовет загорание всей массы сульфида и серы. Ниже приведены реакции ¹:



и для «оживления»:



Окисел после гидратации применяют до тех пор, пока в наличии будет 50% серы. Пожар, возникший во время восстановления, зача-

¹ W. J. A. Butterfield, Chemistry in Gasworks.

стую бывает трудно тушить вследствие слишком горячей природы содержимого очистителей.

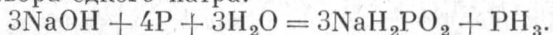
Сернистый кальций — отходный продукт при производстве щелочей, — употребляемый для получения сероводорода по способу Чэна, известен как способный к самовозгоранию. Действие трения на смеси реакциспособных веществ разобрано далее.

Вещества, самовозгорающиеся в воздухе, получают в результате многих реакций. Такие вещества не имеют широкого технического применения; хранить их нужно без доступа воздуха. Среди таких веществ могут быть упомянуты металлоорганические соединения цинка, алюминия и магния — цинкметил, цинкэтил и т. д. Они получают в результате действия алкилированных солей галогеноводородных кислот на металлы. Так, иодистый метил при реагировании с избытком цинка дает цинкметил. Известны и другие способы производства их. Одно из таких соединений — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ — имеет большое промышленное значение и применяется как «антиклопфер».

Гидриды

Многие из гидридов, т. е. соединений элементов с водородом, обладают способностью самопроизвольно возгораться. В качестве примера можно взять гидриды щелочных металлов — водородистый калий и водородистый натрий. Они редко встречаются (своего рода химические курьезы). Гораздо чаще (и важнее) встречается гидрид фосфора (фосфин, фосфористый водород). Он известен в двух видах: жидкий фосфористый водород (P_2H_4) и газообразный (PH_3). Жидкий фосфористый водород и пары его обладают способностью самопроизвольно возгораться; газообразный фосфористый водород не возгорается. Так как пары жидкого фосфористого водорода почти всегда имеются в газообразном фосфористом водороде, то практически последний можно считать также самовозгорающимся.

Он может быть получен в результате взаимодействия желтого фосфора и раствора едкого натра:



Другой способ получения — взаимодействие воды и фосфида кальция (фосфористого кальция); реакция будет аналогична реакции, имеющей место при производстве ацетилен. Эта реакция нашла техническое применение в морской сигнализации, для освещения поверхности воды. Патрон, наполненный смесью фосфида кальция и карбида кальция, помещается на поплавке. В аппарате, брошенном на воду, вырабатывается фосфористый водород и ацетилен. Первый самовозгорается и воспламеняется ацетилен; заливание аппарата волнами не мешает его действию.

Фосфид кальция иногда встречается в качестве засоряющей примеси к карбиду кальция — ряд пожаров явился следствием этого.

Примером самоокисляющегося газа является окись азота. Она тотчас же окисляется в воздухе, образуя перекись азота. В этом случае выделяется недостаточное для образования света и пламени количество теплоты.

Самовозгорание, являющееся следствием других причин, а не окисления кислородом воздуха

Вспышки, обусловленные причинами, указанными в заголовке этого раздела, пожалуй, почти столь же многочисленны, как и те, что возникают вследствие окисления кислородом воздуха. Следует отметить, что в только что разобранных случаях самовозгорание было причиной, вызывавшей возникновение пожара.

Трудно дать какую-либо классификацию тем веществам, которые дают бурную реакцию при контакте с образованием тепла и света. На некоторых реакциях мы однако остановимся.

Кислоты

Кислоты с сильными окисляющими свойствами действуют на органические вещества. К ним принадлежат: хлорноватая, хлорная, марганцевая, хромовая и др. Эти кислоты, входя во взаимодействие почти с любым органическим веществом, немедленно же дают бурную реакцию. Наряду с реакцией окисления протекает и вторичная реакция, состоящая в том, что кислоты, присоединяя к себе воду, выделяют тепло. Реакция эта сильно экзотермическая; получившееся при этом тепло добавляется к теплу, образовавшемуся в результате окисления.

Наряду с органическими веществами следует упомянуть и легко-окисляющиеся вещества, каковы например: сера, фосфор, некоторые сульфиды, карбиды, щелочные и щелочноземельные металлы, а также металлы других групп, в особенности если они в мелкораздробленном состоянии. Из некоторых кислот при этом вытесняется водород, горение которого увеличивает силу реакции или одновременно нескольких или последовательно протекающих реакций.

Некоторые кислоты, сами по себе не часто встречающиеся, легко получаются при действии некоторых минеральных кислот на соответствующие соли (например серная кислота и хлорноокислый калий). Соли имеют большое техническое применение.

Концентрированные минеральные кислоты, действуя на органические вещества, могут вызвать самовозгорание, но в этом случае явление, главным образом, обусловлено разложением органических веществ, выделяющих при разложении продукты, загорающиеся от теплоты, полученной в результате реакции.

Перекисы

Перекисы, в особенности органические (например перекись этила) и перекисы калия и натрия, дают сильную реакцию с органическими жидкостями. В самом деле, почти все органические вещества дают так много тепла, что если возгорание и не происходит тотчас же, то получившегося тепла оказывается достаточно, чтобы вызвать возгорание спустя короткое время.

Перекись водорода в чистом виде или крепкий раствор ее энергично реагируют с ацетоном; температура при этом повышается настолько, что происходит горение паров ацетона в парах перекиси.

Если между окислителями и окисляющимися веществами, смешанными друг с другом, при обыкновенной температуре и не произойдет тотчас же реакция, то она возникнет при трении или дроблении и измельчении их. Взаимодействие это обусловлено не только наличием теплоты, возникающей в результате трения, но и тем, что ингредиенты смеси входят в более близкий контакт друг с другом. Примешивание некоторых красящих веществ увеличивает эту опасность. Хромовокислый и двухромовокислый свинец могут быть, например, смешаны с таким окисляющим веществом, как берлинская лазурь (железная соль железистосинеродистой кислоты) или ламповой сажей. Окиси и перекиси входят в качестве ингредиентов и в красители. Среди окисляющих веществ следует упомянуть серу и такие например сульфиды, как сернистая ртуть (киноварь), сернистый мышьяк (окисный и закисный), наконец бронзовые порошки. При совместном размалывании красящих веществ должны приниматься меры предосторожности, сводящиеся к тому, чтобы мельницы и машины были в порядке, чтобы посторонние предметы, например камни и куски металла, не могли попадать в мельницу или в красящие вещества.

Сера представляет опасность при тесном контакте ее с веществами, с которыми она может образовать сульфиды. Среди этих веществ отметим металлические порошки, фосфор и ламповую сажу.

Окислители и окисляющие вещества, не входящие во взаимодействие и стойкие при обыкновенной температуре, могут начать реагировать, если температура несколько (даже очень мало) повысится или если они подвергнутся удару или сотрясению.

Галоиды

Многие вещества самопроизвольно возгораются, будучи приведены в контакт с галоидами. Например, метан, этилен, ацетилен и водород будут гореть в хлоре. При освещении их солнечным светом (если газы бзяты в надлежащей пропорции) может произойти взрыв. Другие источники актинических лучей, например свет горящего магния, произведут такое же действие, соединение водорода с хлором при освещении их светом горящего магния—обычный лекционный опыт.

Пары скипидара самопроизвольно возгораются при введении их в атмосферу хлора. То же самое происходит и с металлическими порошками и фосфором.

Бром и йод и их пары также напоминают хлор в этом отношении, но действуют менее энергично. Очень опасен также контакт твердого йода с металлическими порошками или фосфором.

Реакция между двумя веществами может произойти в том случае, когда третье вещество войдет в химический контакт с ними. Так, если минеральная кислота войдет в контакт со смесью горючих веществ и окислителя, в смеси начнется энергичная реакция, хотя бы смесь сама по себе и не реагировала. Возьмем опять простейший

пример. Смешаем осторожно бертолетовую соль и сахар (или крахмал). При нормальной температуре получится стойкая смесь, но добавление серной кислоты, которая освободит хлорную кислоту, вызовет бурную реакцию. Свободные кислоты некоторых солей оказываются более активными окислителями, чем сами соли; освобождаясь, они действуют на окисляющие вещества.

При добавлении третьего вещества к смеси двух других может образоваться большое количество тепла вследствие реакции третьего вещества с одним из первых: этого тепла может оказаться достаточно, чтобы вызвать реакцию между первоначальными веществами.

Вещества, входящие в этот класс, по существу могут быть включены в предыдущий. Разница между ними лишь в длительности процессов, так что четкого и ясного разграничения провести нельзя. Условия, при которых происходит самовозгорание, аналогичны тем условиям, при которых имеет место самопроизвольное возгорание в результате медленного окисления, т. е. это возгорание произойдет, если выделение теплоты будет протекать скорее, чем ее рассеяние или излучение. В этом случае потенциально опасной температурой является не температура возгорания вещества или веществ в воздухе, а та, при которой медленное действие между веществами ускоряется настолько, что происходит выделение тепла и света.

Минеральные кислоты

В качестве примера можно остановиться на действии концентрированной минеральной кислоты на органическое вещество. Концентрированная серная кислота имеет большое сродство к воде. Смешивание кислоты и воды сопровождается значительным выделением тепла. Кислота будет не только поглощать влагу, но и отнимать элементы воды, т. е. кислород и водород, с освобождением углерода. Если условия благоприятствуют, иначе говоря, если масса органического вещества достаточна, чтобы не допустить рассеяния тепла, то органическое вещество может воспламениться при контакте с обуглившейся массой.

Пожары на складах, где хранятся бутылки с кислотой, происходят в результате того, что вследствие разбивания бутылки кислота входит в контакт со стружками, соломой и т. д.

Азотная кислота. Концентрированная азотная кислота действует на очень многие органические вещества и образует нитросоединения. Так как большая часть обычно встречающихся органических веществ состоит главным образом из целлюлозы и родственных ей веществ, то образуется нитроцеллюлоза. Такие реакции опасны не только потому, что они экзотермичны, но и потому, что образующиеся нитротела зачастую очень нестойки и могут разлагаться с большой силой, особенно, если подвергнутся нагреванию.

При более концентрированной азотной кислоте будет происходить более быстрая нитрация. Техническая азотная кислота обычной концентрации имеет уд. вес 1,42 и содержит 70% (весовых) HNO_3 .

Впитавшая в себя азотную кислоту солома склонна к самовозгоранию. Хотя наиболее опасна концентрированная кислота, но и кислоты более низкой концентрации способны вызывать самовозгорание. Кислоты с удельным весом от 1,30 до 1,38 [около 47—62% (весовых HNO_3)] способны вызвать самовозгорание массы соломы, если она пропитывалась в течение 35—45 мин.; даже более разведенная кислота способна вызвать возгорание¹.

Впитавшие в себя азотную кислоту ткани опасны по той же причине. Надлежит принимать всяческие меры предосторожности, чтобы свести к минимуму опасность впитывания кислоты подобными материалами, даже в случае разбивания бутылей или контейнеров.

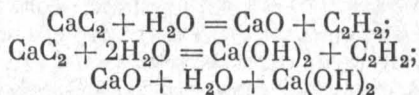
Имеются вещества, которые реагируют друг с другом с выделением тепла, не образуя однако пламени и светового эффекта — и все же теплота реакции их достаточна для того, чтобы вызвать возгорание находящихся поблизости горячих тел.

Число таких реакций очень велико; сюда относятся все экзотермические реакции, которые могут быть вызваны при обычных температурах. Как бы то ни было, возгорание окружающего горючего материала зависит от обстановки или условий: или количество тепла будет достаточно, или оно концентрируется в достаточно малом пространстве, чтобы повысить температуру горючего тела до точки воспламенения, или же тепло, образовавшееся при реакции, улетучится и рассеется прежде чем произойдет возгорание.

Число таких реакций слишком велико, чтобы их можно было перечислить или найти для них некий классификационный принцип, но на небольшой части их следует остановиться.

Действие воды. Вода реагирует со многими веществами с выделением тепла. В число их входят окиси и перекиси щелочных и щелочноземельных металлов, гидроокиси щелочных металлов и концентрированные минеральные кислоты (в особенности серная кислота). Рассмотрим, например, действие воды на негашеную известь. Температура, если вода и известь будут взяты в соответствующих пропорциях, может подняться выше 600° , т. е. до температуры более высокой, чем та, которая нужна для того, чтобы довести деревянные постройки до температуры, при которой они загораются.

В качестве другого примера рассмотрим действие воды на карбид кальция. Реакции



будут экзотермическими.

Возможно, что температура в результате этой реакции поднимется до бледнокрасного накала.

При действии воды на концентрированную серную кислоту образуются гидраты кислоты, которые при определенных условиях могут быть получены в виде твердых веществ. При таком присоединении воды к кислоте освобождается тепло, которое стимулирует обратный

¹ Schwarz, Fire and Explosion Risks.

процесс — выделение воды из гидрата; последний процесс будет эндотермическим (требующим притока тепла).

Наряду с хорошо известными реакциями со щелочными и щелочно-земельными металлами важно отметить экзотермические реакции воды с некоторыми металлами железной группы, в особенности, если они находятся в мелкораздробленном состоянии.

При взаимодействии кислот и щелочей образуются соли. Большинство этих реакций экзотермично. При смешивании концентрированных растворов, или если кислота придет в контакт с твердой гидроокисью или окисью, может выделиться большое количество тепла (например при приливании концентрированной серной кислоты к крепкому раствору аммиака).

Эти реакции важны с пожарной точки зрения не только тогда, когда входят составной частью в производственные процессы и побуждают принимать меры в отношении регулирования температуры путем контроля концентрации растворов, охлаждения и т. д., но и в складах химикалий ввиду возможности случайного вхождения таких «несовместимых» веществ в контакт между собой. Этот пункт важен для подобного рода зданий. Должно принимать во внимание соответствующее расположение таких химикалий, крепость полов и полок и принять меры предосторожности, необходимые для предупреждения разбивания сосудов, содержащих кислоты и т. п., при хранении последних (см. «Хранение»).

Минеральные кислоты также реагируют со многими солями, например солями угольной кислоты (карбонатами), солями соляной, солями сернистой кислоты, сульфидами с выделением большого количества тепла. Они действуют также на металлы; степень воздействия зависит конечно от природы металла и кислоты, но нет таких металлов, на которые кислоты или их смеси не действовали бы.

Многие процессы, имеющие место при производстве тонких химикалий, красителей и промежуточных продуктов, а также взрывчатых веществ и т. д., являются резко экзотермичными. Из них следует отметить нитрацию и сульфирование. Нитрация, пожалуй, является опаснейшей из этих операций.

Учащимся при рассмотрении вопроса самовозгорания и склонности к нему веществ следует твердо усвоить, что вещества или смеси веществ и отдельные реакции, которые при проведении в лабораторных масштабах кажутся не столь опасными, могут оказаться чрезвычайно опасными в заводских масштабах. Это обусловлено не только возрастанием продолжительности воздействия и величиной факторов, позволяющих легче скопиться большим количествам тепла, но и тем обстоятельством, что при длительности процессов могут происходить и вторичные реакции, кроме того применяемые вещества могут быть недостаточно высокой степени очистки. Малые количества посторонних материалов могут по своей природе оказаться усиливающими реакцию, идущую между основными веществами.

Поэтому следует помнить, что процессы или реакции, кажущиеся опасными в лабораторных масштабах, будут определенно гораздо более опасными в заводских масштабах.

Глава XVII

САМОВОЗГОРАНИЕ (продолжение)

Вещества растительного происхождения. Стога сена. Теории самовозгорания сена. Меласса. Жмыхи. Самовозгорание каменного угля; причины.

Растительные вещества

Самовозгорание таких веществ обусловлено и химическими и биологическими причинами. Как правило, химическая реакция, например быстрое окисление, не имеет места, пока в результате реакции, вызванной биологическими причинами, не образуются продукты разложения (см. ниже).

Эти процессы в основном экзотермические, и тепло, выделяющееся в результате процессов, повышает температуру материала растительного происхождения. Для возникновения этих процессов необходима некоторая определенная температура, хотя эта начальная температура может быть и невысока, почти равна температуре атмосферы (конечно не в холодную погоду).

Когда растение еще живо и продолжает расти, в нем всегда имеются микроорганизмы, но они не могут развиваться и размножаться, так как живое растение образует соединения, убивающие бактерии. Когда растение (подобно животному) срезано или погибло, жизненные процессы, производящие эти вещества, прекращаются. Споры бактерий начинают развиваться. Жизненные процессы бактерий, подобно процессам живых организмов, вызывают освобождение некоторого количества тепла. Бактерии требуют определенной температуры для того, чтобы получить возможность расти и размножаться; при температуре ниже 40°F ($4,44^{\circ}\text{C}$) происходит незначительный рост, наибольшая же активность имеет место между 95 и 120°F (35 и $48,9^{\circ}\text{C}$). Выше этой температуры активность падает и наконец при некоторой температуре бактерии жить уже не могут.

Таким образом температура кипящей воды достаточна для уничтожения микроорганизмов, но для того, чтобы убить все их споры, требуется более высокая температура.

В соках растений (а также у животных) имеются определенные тела или вещества, играющие крупную роль в жизни организма. Подлинное строение этих тел неизвестно, но производимое ими химическое действие может быть изучено. Им было дано название «ферментов», а по современной терминологии «энзим». Приведем про-

стой пример: дрожжевой фермент, вырабатываемый на заводах, обладает свойством расщеплять сахар на спирт и углекислоту.

Имеются и другие источники естественной теплоты растительных веществ. Дыхание, при котором (подобно аналогичному процессу в животном организме) углерод и водород органических веществ окисляются в углекислоту и воду, обуславливает возникновение тепла и является одним из источников энергии, необходимой для живого растения.

Потребная для жизни растения энергия значительно меньше, чем для животного, и потому температура, поддерживаемая растением, лишь немного выше температуры окружающей атмосферы. Благодаря этому и дыхание его проявляется не столь наглядно. В отличие от животного, дыхание растения не прерывается с его смертью, но в отдельных клеточках оно может продолжаться еще определенное время. В больших кучах растительных материалов (например в срезанной траве), где образуемое тепло не может рассеиваться, возникшее в результате дыхания тепло прибавляется к той теплоте, которая может образоваться в куче.

Если в куче растительных материалов имеются семена и создано благоприятное положение в отношении температуры и влажности, то семена начинают прорасти. Это также процесс, при котором выделяется тепло.

Зеленые растения содержат высокий процент влаги. В этом состоянии они не горючи, так как теплота, получаемая в результате самопроизвольного нагревания, используется на удаление воды, пока процент влаги не упадет настолько, что вещество делается горючим.

Стога сена

Необходимо остановиться на рассмотрении того, что же происходит, когда растительные материалы нагреваются самопроизвольно. В качестве типичного примера возьмем сено.

Хорошо известна склонность к самопроизвольному нагреванию сена, когда оно собрано в стога, не будучи в достаточной мере высушено или если отсыреет после укладки его в стога.

Каждый, вероятно, наблюдал, что в куче скошенной травы повышается в короткое время температура и поддерживается в течение дней. Когда сено уже сложено в стога, можно наблюдать подобное повышение температуры. Температура повышается до 40—50°, а затем более медленно — приблизительно до 70°. (Опыты производились в специальных сеносушилках, где сену давалась возможность нагреться, затем посредством продувания удалялось из него собравшееся тепло и затем снова допускалось нагревание, и так до тех пор, пока сено не высохло ¹.) В результате этих биологических процессов образуется CO₂. Если повышение температуры происходит достаточно медленно, то нагревание далеко не заходит и стога охлаждаются снова, теряя свою теплоту в результате излучения и охлаждающего

¹ J. Hendrick, Transactions of Agr. Soc. of Scotland, XXXVI, 141, (1924).

действия ветра. Совершенно естественно, что сено нагревается до определенной температуры, но это не приносит вреда селу и последствия не являются опасными. Случается, однако, что температура продолжает повышаться и в результате этого сено загорается.

Теории самопроизвольного возгорания сена. Вопрос о причинах нагревания и об изменениях, происходящих в этом случае, подвергался тщательному разбору и по этому поводу были высказаны различные теории.

По наиболее широко распространенной теории, дыхание живых клеток травы, произрастание имеющихся семян и действие присутствующих бактерий повышают температуру до 40—50°. Эта температура благоприятствует развитию других групп бактерий, которые быстро повышают температуру приблизительно до 60—70°. Такую температуру нельзя считать аномальной. В конце концов стог снова остывает. Если стог не остынет достаточно скоро, в сене происходит разложение определенных веществ, выделяются летучие вещества и освобождается углерод. Такой углерод обладает очень большой реакционной способностью, легко поглощает кислород и соединяется с ним, повышая тем самым температуру. Выделяется также и некоторое количество углекислого газа. Тепло вызывает дальнейшее разложение и обугливание, и, наконец, температура возрастает настолько, что стог загорается.

Чирш¹, критикуя эту обычную точку зрения, утверждает, что определенные энзимы (оксидазы), присутствующие в растительных материалах, могут вызвать окисление путем соединения с воздухом (в стогу) при температуре ниже 50°. При температуре от 50 до 70° замечается активность «редуктаз», т. е. ферментов, способных вызвать раскисление; такое удаление кислорода из растительного вещества вызывает образование углерода и накопление кислорода. Это — активный кислород, который способен вызвать самовозгорание сена.

Халдан и Макгилл² нашли, что вследствие деятельности бактерий может произойти нагревание сырого сена примерно до 42°; эта температура в результате активности бактерий повысится до 70°. Ими найдено также, что нагревание происходит в результате окисления даже в отсутствии активности бактерий; даже стог стерилизованного сена сможет с течением времени самопроизвольно возгораться.

При наличии таких расхождений во взглядах на причины возникновения самонагревания не должно создаваться мнения, что различные точки зрения взаимно исключают друг друга. В столь сложном вопросе невозможно, чтобы наблюдаемые результаты вызывались во всех случаях одними и теми же причинами. Условия не всегда могут быть одинаковы.

Кригической температурой для стогов сена вообще может быть принята температура около 65—70°. Повышение температуры в этих

¹ Tschirch, Schweiz. Chem.-Ztg, II, 10—12 (1919).

² Haldane and Makgill, Fuel, II, 380 (1923).

пределах совершенно нормально для стогов сена. Опасность самовозгорания возникает, когда температура повышается. Выше 70° биологические процессы прекращаются и процессы становятся чисто химическими.

Благоприятствующими для нагревания стога условиями являются влажность и недостаток вентиляции. Большие стога очевидно более опасны, чем малые. Вентиляция и ускоряет высыхание и понижает температуру, вводя холодный воздух и удаляя теплые газы.

Количество материала, приводящее к самовозгоранию в стогу, зачастую бывает очень мало. Теплопроводность стога сена также очень низка, так что нагреться в размерах, достаточных для возгорания и притом без поражения соседних площадей, может лишь очень малая площадь. Но если хотя бы в части стога имело место самовозгорание, весь стог загорится. Трудно, поэтому, сказать, какое количество стогов сена было уничтожено в результате начального самовозгорания и сколько от последующего пожара.

Наиболее изучено самовозгорание сена, но риску самовозгорания подвержены все растительные материалы. Риск особенно велик, когда растительный материал находится в свежем, зеленом состоянии, вследствие наличия легко окисляющихся веществ и влаги, создающих благоприятные условия для развития бактерий и действия энзимов. Из таких материалов можно упомянуть: хмель, фураж, свекольную или брюквенную ботву, зерно (прорастание будет повышать температуру) и жмыхи. Избыток влаги, теплоты и недостаток вентиляции крайне способствует самовозгоранию. Корабельные грузы из этих материалов конечно также представляют перечисленные опасности.

Меласса

Мелассу зачастую употребляют как ингредиент кормовых смесей для скота как вследствие присущей ей питательности, так и вследствие ее вкусовых качеств. Такие смеси склонны к самовозгоранию.

Известен случай¹, когда две кучи такой смеси, каждая из которых состояла из 1 части мелассы и 2 частей жмыхов, спустя некоторое время начали издавать необычный запах и вскоре обе кучи оказались обогащенными углеродом, а температура их была выше 120°.

Жмыхи

Кладки семян, идущих для приготовления масел, мука и жмыхи, получаемые из них, склонны к самовозгоранию. Это обусловлено не только их растительным происхождением, но и присутствием в них масел. Если масла эти высыхающего или полувсыхающего типа, то при хранении в больших количествах давление может создать больший процент масла в нижних слоях, чем в верхних.

¹ S p e n s e r, Bull. de l'Assoc. des Chemistes de France, XIV, 712.

Самовозгорание каменного угля

Определение условий, вызывающих самовозгорание каменного угля, весьма затруднительно. Каменный уголь склонен к самовозгоранию.

Он часто хранится в условиях, способствующих самовозгоранию; например в больших кучах может встречаться уголь самых разнообразных сортов и величин, начиная от шлака до больших глыб.

Частота, с которой возгорания происходят на кораблях, где температура сильно меняется в зависимости от климатических условий и других причин и где возникновение пожара создает серьезную угрозу жизни и имуществу, заставила уделить внимание исследованию и изучению причин, вызывающих эти возгорания.

Неудивительно, что литература по этому вопросу чрезвычайно велика и что имеется множество самых разнообразных мнений, нередко противоречающих опытным данным.

Некоторые важные выводы, впрочем, можно уже сделать, опираясь на опытное изучение этого явления. Создается возможность составить себе некоторое мнение о предмете и очертить те условия, при которых становятся возможным самопроизвольное возгорание.

Каковы бы ни были условия, ведущие к самовозгоранию каменного угля, само явление не имеет резких отличий от самовозгорания склонных к этому окисляющихся веществ. Возникшее в результате окисления тепло не может рассеяться достаточно быстро для того, чтобы предупредить повышение температуры до точки возгорания. Температура возгорания различна у разных сортов каменного угля: у лигнита (каменного бурого угля) она наиболее низка, у антрацита — наиболее высока. У лигнита она может быть всего лишь 250° , у антрацита — 400° или даже выше.

Первая стадия процесса сводится к тому, что поверхность угля поглощает (адсорбирует) кислород, так что на поверхности угля образуется как бы слой кислорода (см. «Углерод»). Это само по себе дает образование тепла. Количество тепла не так велико. Грэхем¹ нашел, что оно приблизительно равно $\frac{1}{20}$ того количества, которое выделилось бы, если бы кислород окислил каменный уголь. Такой «адсорбированный» кислород реакциспособен и окисляет некоторые конститuentы каменного угля с повышением температуры. В этой стадии процесса продукты окисления представляют твердое вещество и выделяется лишь небольшое количество паров воды и углекислоты.

Эти химические изменения делают вещество каменного угля более восприимчивым к быстрому развитию окисления. С ростом температуры кислород поглощается быстрее, и когда температура, продолжая повышаться, переходит за 100° , твердые продукты окисления разлагаются и выделяется углекислота и вода. При дальнейшем повышении температуры продолжается окисление и выделяется еще большее количество углекислоты и воды. Температура продол-

¹ J. I v o n G r a h a m, Journ. Soc. Chem. Ind., XLIII, 79 T; (1924) (очень важный литературный источник по этому вопросу).

жает повышаться до тех пор, пока не будет достигнута точка возгорания.

Из различных многочисленных факторов, вызывающих самовозгорание каменного угля, отметим лишь следующие (как важнейшие):

- 1) содержание колчеданов,
- 2) размеры частиц,
- 3) процент влаги,
- 4) свежесть (обнаженность поверхности),
- 5) температура атмосферы,
- 6) высота куч или штабелей,
- 7) состояние вентиляции,
- 8) тип и химический состав угля.

Содержание колчеданов. Одно время это считалось важнейшим фактором. Однако, многочисленными опытами доказано, что сорта каменного угля с незначительным содержанием колчеданов также склонны к самовозгоранию. Очевидно, что содержание колчеданов в угле — лишь один из факторов. Несомненно также, что это важный фактор.

Колчедан может представлять собой серный колчедан (FeS_2). При поглощении кислорода колчедан превращается в сернокислую соль закиси железа, одновременно же образуется серная кислота.

Колчеданы поглощают кислород быстрее, чем само вещество каменного угля, в особенности если они к тому же находятся в мелко-раздробленном состоянии.

Если поглощение кислорода начинается при низкой температуре (отправная стадия нагревания), то колчеданы выделяют большие количества тепла, чем каменный уголь. Норма поглощения и окисления быстро возрастает с повышением температуры.

Температура каменного угля, содержащего колчеданы в мелко-раздробленном состоянии (что бывает часто), будет легче повышаться до той точки, когда начинается окисление самого вещества каменного угля, чем это будет при наличии угля, не содержащего колчедана.

Колчеданы встречаются в виде мелких вкраплений в каменном угле. Некоторые сорта колчеданов лучше поглощают кислород, чем другие.

Различные отходы (каменноугольных копей и отвалы, получающиеся при промывке угля) зачастую содержат большее количество колчедана, чем каменный уголь. Кучи таких отходов склонны к самовозгоранию.

Величина кусков и частиц. Как было замечено в отношении ламповой копоти или железа, так и для каменного угля измельченность является важным фактором. И в этом случае большие поверхности (считая на весовую единицу вещества) подвергаются воздействию воздуха, находящегося в промежутках между частицами, когда вещество находится в состоянии тонкого измельчения, чем в том случае, когда оно находится в виде массивных кусков. Наиболее опасное положение создается тогда, когда величина частиц такова, что между ними возможны воздушные пространства, позволяю-

щие воздуху проникать и окислять частицы. Но в то же время эти частицы настолько сближены между собой, что улетучивание горячих газов, прежде чем наступит быстрое повышение температуры в каменном угле, сильно затрудняется. Следовательно, для каменного угля в состоянии тонкого измельчения имеется такое положение, когда опасности оказываются наибольшими ¹. Если битуминозный уголь находится в виде осколков размером от $1\frac{1}{4}$ и $1\frac{1}{2}$ дм. (верхний предел), то для штабелей средней высоты уже создается опасность самовозгорания. Едва ли нужно говорить, что нижним пределом является пылеобразный уголь, очень часто склонный к самовозгоранию.

Следует, однако, помнить, что уголь в штабелях при определенных условиях может раскалываться на более мелкие куски и осколки. Скольжение частиц, вызываемое добавлением свежего угля, приводит в конце концов к образованию пыли и мелких кусков (мелочи). Имеющееся в высоких штабелях давление также вызывает распыление нижних слоев. Такой же эффект получается при действии холода (мороза); под влиянием мороза куски угля, содержащие в себе воду, расширяются и растрескиваются с образованием мелочи и пыли. И это несмотря на то, что холодная погода не способствует нагреванию и окислению. При морских перевозках каменного угля качка движущегося корабля также может повлечь распыление угля; кроме того пыль и мелкие обломки образуются при засыпании каменного угля в трюмы и бункера.

Содержание влаги. Влажность, если можно так выразиться, обладает и задерживающей и ускоряющей способностью, в зависимости от условий. Влажность всегда дает некоторый охлаждающий эффект, так как для ее испарения требуется теплота. Таким путем рассеивается часть тепла, образовавшегося в результате поглощения кислорода и окисления каменного угля. Вода может создавать и ускоряющий эффект, закрывая поры в кучах шлака и тем самым препятствуя выходу горячих газов. Таким образом, если сверху кучи (штабеля) окажется слой влажного шлака, то лежащие ниже слои могут нагреться, так как влажный слой представляет собой своеобразное одеяло. Если этот слой будет достаточно толст или будет со всех сторон охватывать штабель, препятствуя прониканию воздуха, тем самым он будет мешать окислению.

Здесь опять мы имеем «оптимальное» положение (если «одеяло» достаточной толщины, чтобы задерживать тепло, то может оказаться, что оно недостаточной толщины для предохранения угля от проникания некоторого количества газов или воздуха).

Может прийти на мысль, что распыляющее действие воды возможно и в холодную погоду.

Вода может уносить из одной части штабеля горячие растворы, которые могут нагревать другую его часть, вызывая этим своего рода «инфекцию». Эрдман ² нашел, что вода может растворять и уносить

¹ В частности, когда уголь находится в виде смеси пыли и мелких кусочков.

² E. Erdman, Brennstoff-Chemie, 257 (1922).

углекислоту (образовавшуюся в результате окисления угольных частиц), которая склонна предохранять частицы от дальнейшего окисления.

В общем можно сказать, что средняя влажность делает каменный уголь склонным к самовозгоранию, мокрый же уголь менее склонен к самовозгоранию.

Свежесть поверхности. Недавно обнаженная поверхность каменного угля будет лучше поглощать кислород, чем выветрившаяся; свежая поверхность весьма способна к конденсированию кислорода. Каменный уголь содержит некоторые легко окисляющиеся составные части и, когда свежая поверхность обнажена, эти соединения окисляются, а конденсирование кислорода ускоряет реакцию. Продукты окисления представляют собой твердые вещества. Углекислота уходит, а твердое вещество остается как бы защитной одеждой на каменном угле. Обычно эти окисленные тела образуют защитный «покров» на каменном угле и препятствуют дальнейшему окислению.

В угольных штабелях, где имеется большой процент такой «свежей» поверхности частиц, тепло, производимое окислением, может, прежде чем рассеяться, вызвать повышение температуры. Возникшее в результате этих реакций тепло может рассеяться, не повышая температуры (как в нормальной обстановке); с другой стороны, температура штабеля каменного угля может и возрасти. В последнем случае окисленные тела склонны к разложению, выделяется большее количество углекислоты и в результате разложения обнажаются свежие окисляющиеся материалы.

Грэхем¹ сопоставил результаты, полученные при испытаниях барнслейского угля; из таблицы видно, как норма поглощения кислорода падает в зависимости от времени выдержки угля. Опыты производились при 30°. Приводим некоторые цифры его сводки:

Продолжительность выдержки (часы)	См ³ кислорода, поглощенного на 100 г каменного угля	
	барнслейского твердого	барнслейского мягкого
К концу:		
2	20	21,7
12	7,2	9,3
48	3,2	3,6
96	1,9	2,3

Температура окружающей атмосферы. Вполне понятно, что имеется большой риск самовозгорания в теплую погоду. Воздух, входящий в соприкосновение с частицами каменного угля, будет иметь более высокую температуру; таким образом

¹ J. I v o n G r a h a m, Journ. Soc. Chem. Ind., XLIII, 79 T. (1924).

поглощаемый кислород будет также иметь более высокую температуру, и окисление будет протекать быстрее. Будет меньше потерь, связанных с теплопроводностью атмосферы. Худ¹ сообщает, что уголь, сложенный в штабеля летом, доходит до самовозгорания быстрее, чем сложенный в штабеля зимой.

В ы с о т а ш т а б е л ь. Высокие штабеля более склонны к нагреванию, а поднимающиеся из точек местного нагревания газы сообщают теплоту другим частям, прежде чем уйти в воздух. Более крупные штабеля имеют пропорционально меньшую поверхность, подвергающуюся действию атмосферы, и следовательно с меньшей легкостью будет происходить теплопотеря, связанная с теплопроводностью.

В е н т и л я ц и я. Естественная циркуляция воздуха в штабеле (по каналам) будет понижать температуру. Полное отсутствие вентиляции однако лучше, чем недостаточная вентиляция, которая дает достаточно воздуха для окисления, но недостаточно для понижения температуры.

Т и п и с о с т а в к а м е н н о г о у г л я. Из всех факторов, влияющих на склонность к самовозгоранию, химический состав наиболее важен. Исследования показали, что химическая и физическая природа самого угля более важна, чем окружающие условия и обстановка. Химическая природа проявляется в той легкости или готовности, с которой каменный уголь принимает кислород. Состав каменных углей весьма различен. Установлено, что мягкий битуминозный уголь, выделяющий большой процент летучих материалов, более опасен, чем твердый, выделяющий меньшее количество их и содержащий большое количество связанного углерода. Лигниты и бурые угли наиболее опасны, а антрацит наименее. Хороший антрацит состоит почти исключительно из углерода с небольшим процентом золы и при его нагревании образуется лишь небольшое количество летучих веществ.

При том или ином химическом составе каменного угля, как следствие его способности к поглощению кислорода, проявляется большая или меньшая склонность к самонагреванию при данных обстоятельствах.

Уилер² показал, что каменный уголь, содержащий наивысший процент кислорода, имеет самую низкую температуру воспламенения и наиболее склонен к самонагреванию в состоянии тонкого измельчения. Может показаться, что это находится в противоречии с положением, что обогащенные кислородом вещества являются более насыщенными, чем те, в которых его содержится меньшее количество, но это не так в отношении углеродистых веществ, так как содержание кислорода здесь является показателем их легкой окисляемости в связи со строением их молекул и они способны легко принимать в дальнейшем кислород. Было однако показано³, что эти сорта угля, как правило, не так крошатся, как содержащие меньшее коли-

¹ O. P. Hood, U. S. Bureau of Mines, Technical Paper № 311.

² R. W. Wheeler, Trans. Chem. Soc., 945 (1918).

³ M. Stopes and R. W. Wheeler, Fuel, 29—33 (1923).

чество кислорода; и тем самым опасность в этом отношении несколько уменьшается.

Относительная легкость, с которой тот или иной сорт угля принимает кислород и соответствующая склонность их к самонагреванию может быть определена в лаборатории. Уголь распыляется и содержится в постоянной температуре, а затем измеряется количество кислорода, принятого им за определенное время. Количество принятого таким образом кислорода и температура, при которой поглощается значительное количество кислорода, являются мерой склонности каменного угля к самовозгоранию. Чем ниже эта температура, тем более опасность.

Поэтому химический состав угля является важнейшим фактором. Некоторые сорта каменного угля настолько «безопасны», что их можно безнаказанно хранить в несоответствующих условиях, тогда как другие настолько «опасны», что должны приниматься самые тщательные меры предосторожности при их хранении. Если это так, то при хранении среднего сорта угля, т. е. относительно опасного и относительно безопасного, должны приниматься во внимание все факторы. «Безопасный» уголь может зачастую представлять меньше опасности при хранении в сравнительно неудовлетворительных условиях, чем относительно «опасный» при хранении даже в сравнительно хороших условиях. С другой стороны, условия могут так благоприятствовать самонагреванию, что обычно безопасный уголь может представлять большую опасность.

Предосторожности, которые должны быть приняты при хранении каменного угля. Штабели не должны быть высокими, по возможности не выше 15 фт. (около 4,5 м). Они должны насыпаться медленно, т. е. один слой должен быть подвергнут выветриванию, прежде чем на него будет насыпан второй. В штабели через правильные интервалы должны быть вставлены трубы с помещенными внутри них термометрами, а проверка их показаний должна производиться периодически через определенные промежутки времени. Если будет обнаружено, что температура достигает 140° F (60° C), то ясно, что создается угроза самовозгорания, если же она повышается до 160° F (71° C) или 180° F ($82,2^{\circ}\text{ C}$), то возникновение пожара неизбежно. Некоторые наблюдатели утверждают, что опасность возникает и при более низкой температуре. Если будет замечена температура, с которой связаны опасные последствия, штабель должен быть немедленно разобран.

Если установка термометров затруднительна, то, по предложению Морисона¹, можно пользоваться железными шестами длиной в высоту штабеля, которые вставляются через 8 ярдов (около 0,7 м) и проверяются ежедневно рукой на нагревание. Если будет замечено нагревание, следует произвести разрытие верха штабеля в разных направлениях на глубину 4 фт. (около 1,2 м).

¹ T. Morison, Journ. Soc. Chem. Ind., XXXVIII, 752 A (1919).

Глава XVIII

ВЗРЫВЫ

Действие взрыва. Взрывчатые смеси и соединения. Высоковзрывчатые вещества. Взрывчатые вещества малой силы. Детонаторы. Детонация. Скорость взрывной волны. Давление, развиваемое при взрыве газа. Взрывчатые вещества на пожаре.

Взрыв представляет собой химическую реакцию, протекающую в чрезвычайно короткий промежуток времени. Чтобы такая реакция произошла, она должна быть сильно экзотермической: взрыв мгновенно освобождает большое количество тепла.

В результате взрыва создается давление, приводящее к разрушению, разбрасыванию и т. д., — следствие мгновенного, но мощного проявления сил.

Действие взрыва

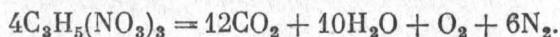
Давление может создаться в результате образования большого количества газа, во множество раз превосходящего по своему объему объем взрывчатого вещества или в результате мгновенного нагревания большого объема газа (например, в случае взрыва взрывчатой смеси газов). Обычные взрывчатые вещества (каковы, например, нитроглицерин или порох) производят давление вследствие обеих причин. Следовательно, в первом случае вещество полностью превращается в газ, а во втором случае — хотя только часть продуктов разложения газообразна, объем образовавшихся газов во много раз больше объема первоначального вещества.

Это образование газов само по себе создает высокое давление, которое усиливается нагреванием газов теплотой реакции. Реакция протекает так мгновенно, что, даже если взрыв происходит на открытом месте, давление создается вследствие сопротивления окружающего воздуха. Если взрыв происходит в замкнутом пространстве (как это и бывает при применении взрывчатых веществ), создается гораздо большее сопротивление.

Взрыв может произойти, когда реагируют два вещества без образования газообразных продуктов, например в случае тесной смеси металлического порошка с окислителем. Взрывной эффект в этом случае явится следствием нагревания окружающего воздуха и соответствующего его расширения, а если окислитель был в избытке, то при его нагревании выделится кислород, что в свою очередь еще более увеличит давление.

В качестве примера разложения взрывчатого вещества можно взять разложение нитроглицерина $[(C_3H_5(NO_2)_3)]$.

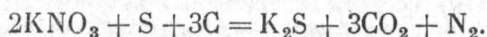
При взрыве он разлагается по уравнению:



Следовательно на 1 кг нитроглицерина получается приблизительно 700 л газов ¹.

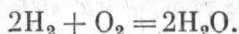
Часть этих газов представляют пары воды, образовавшейся при температуре взрыва, значительно превосходящей температуру кипения воды. Дальнейшее усиление давления произойдет вследствие нагревания образовавшихся газов.

Для обычного пороха характерна реакция



В этом случае большой процент продуктов взрыва представляют твердые тела. Теоретически из 1 кг пороха образуется примерно 330 л газов. В действительности объем гораздо меньше.

С другой стороны, рассматривая взрыв газообразной взрывчатой смеси, можно заметить, что в некоторых случаях объем продуктов взрыва занимает меньший объем, чем первоначальная смесь. Например в случае смеси водорода с кислородом:



Два объема водорода + 1 объем кислорода дают 2 объема пара. Давление, образуемое взрывом, обусловлено нагреванием паров теплотой, освобождаемой в результате реакции. Два объема пара, если им позволить расширяться, способны занять большее место, чем 3 объема смеси — следовательно, получается давление. Как уже отмечено, давление будет даже в том случае, если газы не будут находиться в замкнутом пространстве, так как обычное атмосферное давление достаточно для того, чтобы не дать газам взрыва достаточно быстро распространиться.

В других случаях объем получающихся газов горения может оказаться равным объему газовой смеси. Так, для метана имеем такое соотношение объемов:

$$\frac{CH_4}{1 \text{ об.}} + \frac{2O_2}{2 \text{ об.}} = \frac{CO_2}{1 \text{ об.}} + \frac{2H_2O}{2 \text{ об.}}$$

В случае этана, получающийся объем будет больше:

$$\frac{2C_2H_6}{2 \text{ об.}} + \frac{7O_2}{7 \text{ об.}} = \frac{4CO_2}{4 \text{ об.}} + \frac{6H_2O}{6 \text{ об.}}$$

Девять объемов смеси ² дадут десять объемов продуктов горения.

Тепло, выделенное при взрыве, равно освобожденному при образовании конечных продуктов минус освобожденное во время реакции,

¹ Измерено при нормальной температуре и нормальном давлении.

² В смеси воспламеняющихся газов с воздухом отношение между реагирующими газами и их продуктами будет значительно ближе к равенству, если к обеим частям уравнения добавить инертный азот в одинаковых объемах.

при котором образовано взрывчатое вещество. Так, при взрывании нитроглицерина получаются: вода, углекислый газ, свободный азот и свободный кислород. Теплота, освобожденная при этом, не равна теплоте, получающейся при окислении водорода в воду и углерода в углекислый газ, а меньше. Если мы захотим получить молекулу нитроглицерина из ее элементов, то при реакции, которая будет происходить, количество получающегося тепла будет сбалансировано, так как определенное количество потенциальной энергии водорода и углерода будет теряться. С другой стороны, некоторое количество энергии, освобождающейся при окислении водорода и углерода, расходуется на расщепление молекул. Теплота, отдаваемая при создании молекулы, может быть использована для ее расщепления. Для получения кислорода из нитрата радикала требуется больше энергии, чем для получения его из молекулы свободного газа кислорода, которую, конечно, нужно расщеплять.

С другой стороны, соединение, получившееся в результате экзотермической реакции, обладает скрытой теплотой, именно той, которая потребна для образования ее. Теплота ее образования отрицательная. Поэтому, когда такое соединение разлагается, эта теплота образования будет добавляться к теплоте реакции, сопровождающей ее разложение. Возьмем для примера треххлористый азот (NCl_3). Это вещество получается в результате эндотермически протекающих реакций. Это очень сильное взрывчатое вещество, разлагающееся при малейшем толчке на азот и хлор с освобождением теплоты. Следовательно, пока азот и хлор еще не приняли участия в реакции сами, образующаяся теплота будет результатом разложения трихлорида азота.

Во многих взрывчатых веществах энергия освобождается в результате окислительной реакции.

Взрывчатое вещество может быть смесью или соединением.

Взрывчатые смеси и соединения

Смеси были самыми первыми из найденных взрывчатых веществ, пока наконец в сравнительно недавнее время не были открыты такие вещества, как пироксилин и нитроглицерин. Простейшим типом взрывчатой смеси (исключая газообразные смеси, например водорода с кислородом) является тесная смесь между окислителем и горючим веществом. Наиболее знакомым нам и единственно известным в течение столетий веществом был порох. Он состоит из смеси углерода (обычно древесного угля), серы и селитры. Состав пороха меняется (внутри определенных пределов) в зависимости от его назначения. Средние цифры таковы: древесного угля 13—14%, серы 10—11%, селитры 75% при 1% примесей или влаги. Применяется обычно калийная селитра, несмотря на то, что азотнокислый натрий дешевле, вследствие того, что последний гигроскопичен. Функция серы сводится к тому, чтобы делать взрывчатое вещество более «чувствительным». Первоначально делались попытки употреблять

углерод в смеси только с одной селитрой, но смесь оказалась трудно взрывающейся.

Реакция:



может быть рассматриваема, как более или менее отображающая действительность. На практике это разложение характеризует лишь основной процесс; происходящая реакция более сложна. В числе получаемых при взрыве твердых веществ имеется углекислый и сернокислый калий, тиоцианат калия и другие соли серной кислоты. Окись углерода и сероводород, который может быть определен по своему запаху, также присутствуют в газах, наряду с углекислотой и азотом. Как правило, имеется также и некоторое количество неразложившейся селитры и неокисленного углерода, а также серы — в зависимости от действительного состава пороха и ингредиентов, которые могут оказаться в избытке. В хорошо составленном порохе сравнительно небольшой избыток каждого ингредиента может сказаться в излишке; серовато-белый дым показывает, что мало излишков углерода и серы. Дым, конечно, является твердым остатком.

Такое взрывчатое вещество, как порох, представляет «слабое» взрывчатое вещество и не дает того бризантного эффекта, как сильно-взрывчатые вещества.

У таких взрывчатых веществ, как например нитроглицерин, молекула состоит из веществ, способных к окислению, и окислителей. Благодаря этому получается более близкий контакт между реагирующими группами или атомами, что может быть лишь при самой тесной смеси. Нитросоединения органических веществ являются важнейшими взрывчатыми веществами этого типа. К таким веществам принадлежат: нитроглицерин (при напытывании кизельгура нитроглицерином получается «динамит»), нитроцеллюлоза ¹ (пироксилин), тринитролуол (ТНТ), тринитрофенол (пикриновая кислота) и тетранитроанилин (ТНА).

Некоторые из этих нитротел при взрыве освобождают избыток кислорода. Как мы видели, нитроглицерин является одним из таких веществ. В других количество кислорода недостаточно для полного окисления углерода в углекислоту и водорода в воду. Примерами таких веществ могут служить пикриновая кислота и тринитролуол. Последний имеет формулу $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$. Расчет показывает, что в этом случае имеется недостаточное количество кислорода. При взрывании тринитролуола получается некоторое количество свободного углерода.

Не следует полагать, что бризантное действие взрыва является следствием законченности окисления. В первую очередь это обусловлено быстротой движения волны детонации.

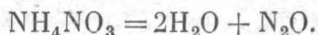
К взрывчатым телам, молекулы которых содержат недостаточное для полного сгорания количество кислорода, зачастую добавля-

¹ Обычно гексанитросоединения или смеси пента- и гексасоединений.

ются окислители. Нередко применяется азотнокислый аммоний. От детонации он распадается:



и следовательно отдает избыток кислорода; будучи просто подогрет, он расщепляется на воду и закись азота:



Применяются также другие окислители, например хлораты.

Взрывчатое вещество характеризуется быстротой, с которой начавшаяся реакция распространяется по всей его массе. Реакция может быть вызвана ударом или сообщением тепла. Некоторые взрывчатые вещества могут быть взорваны только путем удара. Подвергаясь действию тепла или пламени, они спокойно горят или разлагаются. Другие взрывчатые вещества, будучи подожжены, сначала некоторое время спокойно горят, а затем взрывают. Некоторые же взрывчатые вещества чувствительны к ударам, но взрывают, когда они нагреты или когда к ним приложено пламя. Таким взрывчатым веществом является обычный порох. Такие взрывчатые вещества известны под названием «слабых» взрывчатых веществ. Когда взрыв пороха вызван пламенем, реакция распространяется в порохе слой за слоем, и освобождаемая одной его частью теплота оказывается достаточной для разложения последующего слоя; горение благодаря этому становится все более и более быстрым.

При наличии в порохе воды скорость распространения начального разложения замедляется, так как часть освобождаемой теплоты идет на испарение воды. При определенном проценте воды скорость распространения разложения не может достигнуть такой величины, когда разложение происходит с возрастающей скоростью, и взрыва не происходит. Если в порохе имеется достаточное количество воды, то возгорания совсем не произойдет даже при приложении пламени.

У взрывчатых веществ, например пироксилина или нитроглицерина, взрывающих от удара, молекулы, так сказать, нестойки. Обычные сильно взрывчатые вещества не столь нестойки, чтобы слабые толчки, например при перемещении их, могли повести к взрыву, но у некоторых веществ, например треххлористого азота, нестойкость столь велика, что даже легчайший толчок, простое переключение из одного сосуда в другой могут заставить их взорваться. В треххлористом азоте взрыв является простым расщеплением молекул, тогда как в большинстве взрывчатых веществ (например в нитроглицерине), где одна часть молекул окисляет другую, можно представить себе атомы кислорода находящимися в таком положении, что удар вызывает взрыв путем мгновенного введения их в теснейший контакт с окислителями.

Детонаторы

Некоторые вещества так чувствительны, что достаточно дуновение, чтобы взорвать их. Другие требуют применения детонатора — чувствительного взрывчатого вещества, для взрыва которого доста-

точно легкого прикосновения (иногда даже дуновения) или искры, чтобы вызвать сильный взрыв. В случае высоковзрывчатых веществ, если взрыв уже вызван, взрывная волна так быстро распространяется по всему веществу, что заметить это распространение глазом невозможно.

Взрывчатое вещество, которое может быть легко взорвано механическим ударом, менее опасно, чем то, которое требует применения детонатора. Большинство взрывчатых веществ, имеющих военное назначение, относится именно к последнему классу. Детонатор, очевидно, сам должен быть способен взорваться от удара или пламени. Обычно в качестве детонатора применяется гремучая ртуть (повидимому, изомер циановокислой ртути). Из других веществ назовем азиды; соли азотистоводородной кислоты (HN_3). В частности азид свинца представляет очень сильное взрывчатое вещество и применяется в качестве ингредиента детонационной смеси.

Чувствительность многих детонаторов возрастает в результате примешивания к ним известного процента окислителей, например бертолетовой соли (важный пример); такие вещества называются «запальниками».

В производстве детонаторов не является необычайным соединением собственно детонатора с запальником и некоторым количеством высоковзрывчатого вещества, например тринитротолуола. Эти вещества очень легко детонируют.

Природа продуктов, получаемых в результате разложения, зависит от средств, вызвавших разложение, и времени, в которое оно произошло. Например, азотнокислый аммоний, будучи взорван, расщепляется на азот, воду и кислород, а при подогревании он расщепляется на закись азота и воду. Вообще говоря, при более быстром разложении получают более простые вещества.

Взрывная волна. В слабовзрывчатых веществах, таких как порох, взрыв представляет собой в действительности довольно медленное горение. В высоковзрывчатых веществах начальное разложение распространяется по всей их массе в более сильной степени, чем необходимо для распространения разложения частицы за частицей действием нагревания. Говорят, что взрывчатое вещество «детонирует». Разложение вызывает волну, бегущую по всей массе со скоростью, исчисляемой тысячами ярдов в секунду. В более сжатом взрывчатом веществе получается более быстрая волна детонации. В динамите скорость может достигать 6 000 м/сек, а в пикриновой кислоте 7 700 м/сек¹. Это та волна, которая придает высоковзрывчатым веществам их бризантность.

В газообразных взрывчатых смесях частицы во много раз теснее сближаются, чем в смесях твердых веществ; взрыв, вызванный пламенем или искрой, в течение некоторого времени распространяется по смеси слой за слоем, под действием выделяемого тепла, а спустя некоторый промежуток времени возникает взрывная волна, и взрыв распространяется уже посредством ее. Скорость волны меняется в зависимости от природы газовой смеси.

¹ W. M a c n a b, Lectures on Explosives.

Газовые взрывы, т. е. взрывы воспламеняющихся газов или паров и воздуха, представляют особый интерес с пожарной точки зрения, так как они часто происходят во время пожара и часто же являются основной причиной его возникновения.

Давление, развиваемое при взрыве газов

Хотя давление, развиваемое при взрыве газов, относительно невелико по сравнению с давлением в непосредственной близости от места взрыва имеющих хождение в торговле взрывчатых веществ, все же площадь, подвергшаяся действию взрыва и заполненная реагирующими газами, может оказаться большой, а давление на строение может сделаться высоким.

Найдено, например, что взрыванием смеси каменноугольного газа с воздухом в пропорции 1 к 6 достигается давление 90 фн./дм² *. Время, необходимое для создания такого давления, равно всего лишь $\frac{1}{25}$ сек. Это давление несравненно больше того, которое могут выдержать обыкновенные двери, окна и даже стены, а потому нет ничего удивительного, что взрывы паров и газов причиняют такие значительные разрушения. После взрыва продукты взрыва охлаждаются очень быстро и может создаться давление ниже атмосферного. Тогда атмосферное давление извне может вызвать дальнейшее разрушение строения, уже поврежденного взрывом, заставляя стены рушиться внутрь. И хотя взрывчатая смесь сравнительно редко распространяется по всему зданию, все же быстрота, с которой давление может быть создано взрывом в помещении или ограниченном пространстве, способна вызвать большие разрушения, прежде чем это давление сможет понизиться, даже если окна и двери будут открыты.

Воспламеняющиеся (а следовательно и потенциально взрывчатые в смеси с воздухом) пары образуются в больших количествах на многих пожарах в результате разложения или испарения различных веществ (почти каждое горючее вещество дает воспламеняющиеся пары), а потому при большинстве пожаров возможны взрывы.

Взрывы на пожарах

Хранение взрывчатых веществ опасно, и при пожарах в зданиях, где таковые хранятся, взрывы неизбежны. Некоторые высоковольтные вещества, будучи зажжены пламенем, горят спокойно и сгорают (во время пожара), не взрываясь. Однако, исключительные условия, возникающие в горящем здании, настолько не поддаются учету (возможен например удар, причиняемый падающим материалом, а нагретое взрывчатое вещество более чувствительно к удару, чем холодное), и если в горящем здании хранятся взрывчатые вещества, то разумнее считать взрыв возможным.

Кроме заводов, изготовляющих взрывчатые вещества, небольшие количества их часто встречаются в самых различных строениях.

* W. E. Gibbs, The Dust Hazards in Industry.

Совместное хранение различных взрывчатых веществ опасно, так как, если одно из них способно взрываться от тепла или пламени, то его взрыв может оказаться достаточным, чтобы детонировать другие.

Кроме разрушения, причиняемого взрывом, может произойти распространение пожара от разбросанных взрывом материалов.

Некоторые вещества, обычно не причисляемые к взрывчатым, например целлулоид и низшие нитросоединения некоторых органических веществ, могут при горении разлагаться столь энергично и столь внезапно, что развивается значительное давление, которое по силе своей практически может быть приравнено к взрыву. Газообразные продукты разложения этих веществ обычно очень горючи и легко воспламеняются и при смешении с воздухом взрываются.

Азотнокислый и азотистокислый аммоний, хлорнокислый аммоний, двуххромокислый аммоний и даже хлорнокислые калий и натрий при определенных условиях могут привести к подобным результатам. Сжатые и подвергнутые детонации аммонийные соли ведут себя как высоковзрывчатые вещества.

Глава XIX

ПЫЛЬ

Величина частиц пыли. Поглощение воздуха пылью. Взрывы пыли. Пределы взрывчатости. Образование пыли в каменноугольной промышленности. Классификация пыли. Горение воздушно-пыльных смесей. Причины, вызывающие возгорание. Меры предупреждения самовозгорания. Каменноугольная пыль (распыленный каменный уголь). Опасность установок, работающих с распыленным каменным углем. Хранение распыленного каменного угля.

Пыль представляет собой твердое вещество в состоянии весьма тонкого измельчения, легко увлекаемое воздушными струями и остающееся взвешенным в воздухе в течение большего или меньшего промежутка времени. Более тонкие частицы могут дольше оставаться во взвешенном состоянии. Жидкость тоже может быть распылена (в виде мельчайших брызг или тумана).

Величина частиц пыли

Частица пыли, будучи мала по величине, падает медленно вследствие трения о воздух. Если последнее достаточно велико, т. е. частица достаточно мала, то сила трения уравнивается силой ускорения, вызываемой тяготением. Прежде чем трение станет достаточным, чтобы это произошло, частица должна приобрести определенную скорость, но если эта скорость однажды получена и достигнуто равновесие сил, скорость возрастать далее уже не может. Так как мелкая пыль остается долго во взвешенном состоянии, то предельная скорость может быть очень мала. С другой стороны, если пылинки крупны, трение не может уже уравнивать силу ускорения, и осаждение протекает очень быстро. Предельные размеры частицы очевидно будет иметь в том случае, когда трение способно уравновесить ускорение. Таким образом суспензию можно рассматривать состоящей как бы из крупинок, а не пыли (при определенной скорости падения). Это — частный случай в серии рассматриваемых нами опасностей, представляемых отдельными материалами.

Дым¹ можно рассматривать как своего рода суспензию, настолько тонкую, что молекулярное (броуновское) движение частиц воздуха или газа достаточно (см. «Кинетическая теория») для того, чтобы удерживать частички дыма во взвешенном состоянии.

¹ W. E. Gibbs, J. Soc. Chem. Ind., XLV, 178 T (1926).

Чтобы твердое тело можно было считать пылью, частицы его не должны превосходить примерно $1/_{250}$ дюйма в поперечнике. Частицы большей величины правильнее считать крупинками. Частицы мельчайшей пыли могут быть в 100 раз меньшими. Более же мелкие частицы образуют дымы или туманы.

Опасность пыли с точки зрения пожарной заключается в том, что мельчайшие частицы твердых тел во многих отношениях напоминают газ или пар. Если частицы состоят из горючих материалов, то смесь воздуха и пыли по своим свойствам напоминает смесь газа с воздухом. Подобно тому, как смесь воздуха и газа является воспламеняющейся или взрывчатой (в известных пределах), аналогичными же свойствами обладает и смесь воздуха и пыли.

Чтобы произошел «взрыв пыли», необходимо, чтобы частицы были достаточно малы не только потому, что иначе они не будут находиться во взвешенном состоянии и начнут быстро осаждаться, но и потому, что в противном случае окисление будет слишком медленным. Частицы твердого вещества занимают лишь небольшой объем в пыльном облаке, поэтому для того, чтобы окисление произошло быстро, необходимо, чтобы теплота горения части газа или воздуха распространялась с достаточной быстротой по всей смеси. Окисление происходит только на поверхности твердых частиц. Чем меньше частицы, тем больше будет поверхность всей массы распыленного вещества.

Поглощение воздуха пылью

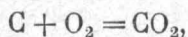
Поверхности тел обладают свойством сгущать или поглощать (адсорбировать) соприкасающиеся с ними газы; соответственно с увеличением количества воздуха увеличивается и количество кислорода, входящего в тесный контакт с твердым веществом. Об этом свидетельствует хотя бы трудность «увлажнения» тончайшей пыли (или вымывания ее из воздуха или газа). На хлористом аммонии, получаемом путем соединения аммиака и хлористого водорода (газа), очень хорошо видно это явление. Хотя хлористый аммоний и обладает большой способностью растворяться в воде, все же воздух, содержащий измельченное твердое тело во взвешенном состоянии, будет проходить сквозь воду пузырьками, не будучи полностью задержан жидкостью.

Количество воздуха, могущего пристать к поверхности мелкой пыли, очень велико. Так, найдено, что метр распыленного угля (полученного размалыванием его на мельнице) содержит 950 см^3 поглощенного воздуха (при нормальной температуре и давлении занимающего $2\,500 \text{ см}^3$) и только 50 см^3 самого углерода ¹.

Как бы мелко ни было разделено твердое тело, частицы его по своей величине будут все же значительно крупнее молекул, и следовательно не может быть более тесного контакта между воспламеняющимся телом и кислородом, чем это имеет место в воздушно-газовой смеси, в которой молекулы наиболее сближены между собой.

¹ W. E. Gibbs, loc. cit., 1787.

В теоретически правильной смеси угольной пыли и воздуха, где взрыв происходит по уравнению



к 12 г углерода нужно добавить 106 л воздуха, т. е. на литр воздуха приходится менее 115 мг углерода. 115 мг твердого углерода занимают очень малое пространство.

Взрыв пыли

Взрывы рассеянной в воздухе пыли обусловлены поглощением воздуха, а следовательно и кислорода твердыми частицами; в противном случае количество кислорода, входящего в контакт с частицами за единицу времени, слишком мало. Если пыль состоит из материала, дающего газы при нагревании (например битуминозный уголь или сахар), и если частицы достаточно малы, то даже такого источника тепла, как небольшое пламя или искра, может быть вполне достаточно для того, чтобы вызвать разложение взвешенной в воздухе пыли и тем ускорить взрыв. Некоторое количество газа может освободиться из угля даже при обыкновенной температуре, если, разумеется, частицы достаточно малы.

Границы взрыва пыли в воздухе колеблются в очень широких пределах. Эти пределы значительно шире, чем для воздушно-газовых смесей. Для сахара например Бейерсдорфер¹ определил границы взрыва при содержании сахарной пыли в количестве от 17,5 г до 13,5 кг на 1 м³ (1 000 л).

Установление более высоких пределов практически не столь важно, так как в процессах, создающих в результате облака пыли в воздухе, условия могут быть столь различны, что, даже если и установлено количество выше предельного, оно может упасть до степени, не превосходящей последнего.

Во многих случаях пыль поднимается в воздух благодаря ветру; количество ее в каждом случае зависит несомненно от условий.

При многих экспериментальных работах пыль «поднимают» в воздух именно таким путем;

Пыль в промышленности

В производстве пыль образуется различными путями: там например, где материалы для каких-либо специальных целей размельчаются до состояния достаточно тонкого деления, чтобы образовать пыльное облако (например каменноугольная пыль) или там, где основная масса материала размалывается до пределов, недостаточных для образования пыли, но где пыль получается как побочный продукт или отходы (например производство сахара, костяной муки), или там, где пыль образуется в результате химических процессов, как напри-

¹ P. Beyersdorfer, Ztsch. d. deutschen Zucker-Industrie, 475 (1922). Journ. Soc. Chem. Ind., XII, 830A (1922).

мер¹ при производстве ламповой сажи, получаемой посредством сжигания углеводородов при недостатке воздуха, или же при получении серы путем взаимодействия двуокиси серы с сероводородом. Такая химическим путем полученная пыль настолько тонка, что ее правильнонее рассматривать скорее как дым или туман.

При размалывании почти всех материалов получают определенные количества пыли. Образование пыли может рассматриваться как нормальный спутник размалывания.

Производства, в которых пыль образуется или как прямой продукт или случайно, очень многочисленны. Они включают размалывание зерна (включая элеваторы), хранение хлеба, производство крахмала, сахара, при получении жмыхов (пыль от семян, обработанных вытяжкой, опаснее, чем от выжатых и не обработанных вытяжкой), в производстве какао, кофе, чая, фармацевтических препаратов, пряностей, табака, серы, костяной муки, древесной муки, при обработке рога, пробки, в производстве эбонита, металлических порошков, красителей, ламповой сажи и т. д.

Распыление топлива в настоящее время имеет весьма большое техническое значение.

Получаемая в результате перечисленных выше операций пыль с трудом может быть удалена вентиляцией,

Опасность взрыва различного рода пыли, конечно, неодинакова.

Наиболее опасны сахарная, крахмальная, мучная пыль, древесная мука, большинство пылей, получаемых из хлебных злаков, пыль, образующаяся при хранении зерна (особенно если зерно поражено грибом, споры которого очень легки и мелки), каменноугольная пыль, наконец пыль от тонко размолотых семян, обработанных растворителями. Весьма незначительное пламя способно воспламенить такую смесь воздуха и пыли.

Менее опасны пыли, получаемые от азотистых органических веществ — таких как сушеная кровь, кожа, рог и некоторые не обработанные вытяжками семена масличных.

Наименее опасны пыли, содержащие значительное количество минеральных веществ; таковы, например, костяная пыль и пыль не легко воспламеняющихся сортов угля (кокс, антрацит). Такие смеси воздуха и пыли хотя и горючи, но не легко охватываются пламенем.

Разумеется, твердо и точно очертить все отличия в данном случае очень трудно, так как многое зависит от природы самой пыли и тех условий, в которых она находится.

Содержание влаги в пыли конечно также влияет на размеры опасности. При большем проценте влажности, воздушно-пыльная смесь будет менее легко загораться или распространять пламя. Происходит это вследствие расходования тепла на испарение влаги и склонности воды склеивать вместе частицы. Тяжелые масла и жиры также обладают этим свойством, так что семена масличных, из которых получается масло, оказываются менее опасным материалом по сравнению с теми семенами, из которых масло уже извлечено. С другой стороны, сухая пыль или сухие размолотые материалы представляют, конечно, большую опасность.

При большом наличии в пыли минеральных веществ пыль становится менее горючей. Это свойство имеет свои положительные стороны, например, в каменноугольных копях. Получаемая в результате бурения пыль достаточно мелка, и вследствие тех же причин, которые вызывают подъем в воздух каменноугольной пыли (например взрыв газов), поднимается в воздух и каменная пыль.

Сахарная и крахмальная пыль практически не содержит минеральных веществ, а мучная и хлебная пыль — очень мало.

Воспламенение (возгорание) воздушно-пыльных смесей

Возгорание таких смесей происходит не с такой легкостью, как в случае воздушно-газовых смесей. Вообще требуется гораздо больший источник тепла. Этого и следовало ожидать. Чтобы вызвать горение воздушно-пыльной или воздушно-газовой смеси, определенная площадь смеси должна быть нагрета до температуры воспламе-

Минимальные температуры возгорания различных пылей в случае внезапного (мгновенного) нагрева облака¹

Вещество	Минимальная температура возгорания в °Ц	Процент негорючих веществ
Сахар	540	1,4
Мельничная пыль	600	7,8
Солод	600	11,7
Древесная мука	610	3,2
Пробка	620	0,6
Овсяное толокно	620	13,4
Какао	620	8,1
Крахмал	630	0,4
Пробка	630	1,7
Рисовая мука и сахарные отбросы	630	8,1
Зерно (склады)	630	10,5
Зерно (мельницы)	630	18,2
Опилки	635	3,9
Кукуруза	645	8,0
Мука	650	1,5
Органический аммиак	690 (очень малое пламя)	12,5
Костяная мука	700	48,0
Кожа	740	14,3
Масса для граммофонных пластинок	750 (малое пламя)	32,8
Древесный уголь	760 (малое пламя)	10,4
Хлопковое семя	облако не образуется	7,4
Ламповая сажа	} возгорание не достигается	{ —
Минеральная сажа и жженая кость		
Старый кокс		
Костяной уголь		
Графит		

¹ См. The Dust Hazard in Industry (W. E. Gibbs).

нения. Так как воздушно-пыльная смесь содержит горючие вещества, широко распределенные в более плотных частицах, то большая площадь должна быть нагрета до точки воспламенения, чтобы получить ту температуру, которая оказалась бы достаточной для того, чтобы вызвать возгорание всего объема.

Температура возгорания, как правило, выше, чем у большинства воздушно-газовых смесей, и обычно выше температуры возгорания твердого вещества, находящегося в нераспыленном состоянии. Так, для пылей органических растительных веществ (мука хлебных злаков, отруби, крахмал, жмыхи и т. д.) она простирается от 600 до 700°. Температура возгорания сахарной пыли в воздухе колеблется между 530 и 500°. Вообще сахарная и крахмальная пыль принадлежит к числу опаснейших.

Р. В. Уилером получен ряд цифр (стр. 185) для температур возгорания (метод — вдувание небольшого облака пыли через медную сегку в фарфоровую трубку, нагреваемую до различных температур).

Причины возгорания воздушно-газовых смесей

На практике причины, вызывающие возгорание таких смесей, очень сходны с вызывающими возгорание смесей газа или пара и воздуха, но нужно принять во внимание, что опасность вообще гораздо большая. Следует заметить, что в случае взрывчатой или воспламеняющейся смеси газов или паров и воздуха наличие такой смеси является результатом неисправности или аварии (например, утечка или разрыв трубопроводов и т. д.), тогда как в случае воздушно-пыльной смеси пыль во многих случаях, если не в большинстве, является нормальным спутником процессов производства.

Таким образом крайне важным становится сведение до минимума аварий, ведущих к возгоранию таких смесей, а также возможно полное предотвращение появления облаков пыли в воздухе.

Можно принять следующую классификацию причин возгорания:

- 1) открытый огонь или горячие газы,
- 2) перегретые подшипники,
- 3) искры механического происхождения,
- 4) искры от электроустановок,
- 5) искры статического электричества,
- 6) взрывы воздушно-газовых смесей.

1. **Открытый огонь.** Это наиболее легкий путь для возгорания облака пыли. Будучи источником тепла значительной величины, открытый огонь может нагреть до температуры возгорания большее количество взрывчатой смеси. Как было сказано, это очень важный источник опасности. Открытый огонь вблизи мельниц, на которых образуется воспламеняющаяся пыль, всегда опасен.

Иногда может случиться, что вследствие неисправности в обшивке мельницы, некоторое количество пыли может выйти наружу, а затем тягой унесено в воздух. Взрыв в этом случае может произойти даже и тогда, когда мельница не работает; такой взрыв обусловлен

наличием залежей пыли и действием тяги, разносящей пыль по воздуху.

Неогражденные мельницы, несомненно, более опасны.

Обращение с мешками, содержащими размельченный материал, при пользовании открытым огнем также опасно в связи с возможностью разрыва мешков и образованием вследствие этого облака пыли.

Воспламеняющаяся пыль может скопиться в дымоходах (например, сушильных печей).

2. Перегретые подшипники. Это также очень распространенная причина возгорания. В пыльной атмосфере маслопроводы и масленки легко забиваются, если за ними нет достаточного и притом регулярного периодического ухода, очистки или хорошей защиты. Подшипник может нагреться настолько, что зажжет пыль; может даже случиться, что загорится масса спекшейся пыли и масла и образуется настоящее пламя.

Нужно помнить, что, если масло склонно к самовозгоранию, то условия могут быть весьма благоприятными для этого, так как повышение температуры сильно ускорит поглощение кислорода. Масло может оказаться впитанным пылью, и поверхность его таким образом увеличится. Наконец, подшипник может находиться в непосредственной близости к растирающей мельнице, здесь возможность взрыва наибольшая.

Мельницы применяются во всякого рода производственных процессах; зачастую может оказаться, что такие установки находятся на старых фабриках (кроме того, отсутствие надлежащего присмотра, следовательно допущение скопления грязи и пыли).

Иногда случается, что, вследствие определенных дефектов в мельнице, создается трение выше нормального, а это может вызвать нагревание размалываемого материала до температуры воспламенения, последний же в свою очередь зажжет воздушно-пыльную смесь, находящуюся в мельнице.

3. Обломки металла, гвозди, стружки и т. п., случайно оказавшиеся в размалываемом материале, также могут вызвать искру. Там, где применяются мельницы с металлической зубчаткой, имеется возможность наличия и обломков металла. Получившаяся в результате этого искра зачастую зажигает воздушно-пыльную смесь, совершенно так же, как это сделало бы пламя, хотя некоторые скептически относятся к подобной возможности. Однако, взрывы, сопровождаемые иногда сильными разрушениями и происшедшие из-за неприятия в расчет всех подобного рода опасностей, наглядно подтверждают возможность такого рода происшествий.

Возможно, что такие взрывы происходят при особо благоприятных условиях (наличии тонкой пыли в воздухе и т. д.); следует, однако, заметить, что не всегда легко удастся контролировать условия, управляющие образованием облаков пыли.

Ряд разрушительных взрывов на мучных и маслособойных мельницах обусловлен был именно наличием обломков металла в аппарате.

4. Электрические искры. Искрение вызывается не только моторами, приводящими в движение мельницы, машины,

вентиляторы, и самими машинами вообще, искры могут получаться и при неисправности электропроводки. Пыль, скопившаяся в достаточном количестве, скрывает неисправности изоляции.

Чтобы зажечь воздушно-пыльную смесь, нужны, вообще говоря, искры большего вольтажа и ампеража, чем для воздушно-газовых смесей.

5. Искры статического электричества. Мелкие частицы пыли могут наэлектризоваться путем трения о воздух, подобно каплям дождя из грозовой тучи. Электрический заряд тела распределяется по их поверхности, и таким образом облако пыли обладает большой емкостью. Если потенциал возрастает выше определенного предела, происходит разряд большой пробойной силы. Происходит нечто подобное тому, что произошло бы при значительно увеличении величины частиц путем слипания, так как в этом случае понизилась бы емкость тела.

Трение ремня о шкив также может быть источником возникновения статического заряда, достаточного для образования искры, способной зажечь воздушно-пыльную смесь.

Известен ряд пожаров, возникших в результате воздействия статического электричества. Эдвардс¹, например, приводит случай, имевший место при изготовлении средства для истребления насекомых (инсектисида), куда главным образом входит полисульфид кальция. Вода из раствора полисульфида удалялась путем распыления ее в камере, через которую проходил воздух. Воздух, уходя, проходил через мешечную ткань, служившую фильтром. Произошло несколько пожаров, причиной которых было признано статическое электричество. Было найдено, что потенциал в 5 000 вольт получался на мешке вскоре после начала процесса, при открытии же дверцы для выпуска оказалось, что потенциал возрос до 20 000 вольт. Получающееся статическое электричество оказалось возможным удалять, помещая вдоль мешка медный проводник, конец которого заземлялся. Учитывая однако коррозию меди, лучше применять другие металлы.

Многие из пожаров, возникших на сахарных заводах (при размалывании сахара), имели своей причиной образование искр статического порядка.

Эбонитовая пыль также склонна наэлектризовываться, что обусловлено по видимому ее диэлектрическими свойствами.

С сахарной и каменноугольной пылью были проведены соответствующие экспериментальные работы.

Бейерсдорфер² получал искры длиной до 1 см при вихреобразном вращении сахарной пыли в медных сосудах, а Блактин³ получал искры из каменноугольной пыли.

Несомненно, что некоторые из ужаснейших взрывов были обусловлены действием искр, порожденных статическим электричеством.

¹ P. W. Edwards, Chem. a. Met. Eng., XXVII, 986 (1922).

² P. Beyersdorfer, Ber. Deutsch. Chem. Ges, LV, 2558 (1922).

³ S. C. Blacktin, Spontaneous Electrification in Dust Clouds (Safety in Mines Research Board, № 43).

6. Взрыв воздушно-газовых смесей может быть достаточным, чтобы зажечь воздушно-пылевую смесь. Помимо опасности такого прямого воспламенения смеси, имеется еще опасность того, что воздушно-газовый взрыв может быстро поднять пыль в воздух (прежде чем спадет пламя), и взрыв охватит и воздушно-пыльную смесь. А это может повести к тому, что такой вначале сравнительно небольшой взрыв может развиться в весьма разрушительный.

Многие взрывы в каменноугольных копях были обусловлены именно подобной комбинацией взрывов: небольшое количество воздушно-газовой смеси, возгораясь, вызывало больший взрыв воздушно-пыльной смеси.

Меры предупреждения взрывов

Меры предупреждения против взрывов пыли таковы.

1. В помещениях, где образуется воспламеняющаяся пыль, не должно применяться открытого огня, независимо от того, действуют или нет мельничные механизмы. При возрастании тяги мельчайшая пыль начнет подниматься вверх.

2. Перегрев подшипников может быть предупрежден аккуратным наблюдением за масленками и маслопроводами. Эти точки смазочной системы должны быть соответственно защищены. Подшипники должны быть устроены так, чтобы была предотвращена возможность нагревания.

3. Посторонние предметы, способные вызвать искры, должны быть удалены из предназначенного к размалыванию материала, посредством соответствующих сепараторов. Для удаления железа должны применяться магнитные сепараторы. Для удаления немагнитных материалов пригодны пневматические сепараторы. Материал, подлежащий размалыванию, подвергается сильному воздушному продуванию; при этом удаляются легкие части, осаждающиеся в специальных приемниках, тяжелые же примеси (камни, например, и т. п.) падают сразу.

4. От времени до времени должно осматривать электропроводку, которая должна быть соответственно защищена. Места искрообразования на моторах должны быть ограждены, а выключатели следует расположить вне опасной зоны. Где возможно, освещение следует делать извне.

5. Зачастую оказывается трудным вполне предотвратить появление статических зарядов, так как не легко разрядить пыльное облако. Заряд, получающийся в результате трения в машинах, может быть снят соответствующим заземлением, так же, как и заряд с применяющихся для фильтров тканей и т. д.

С ременных передач статический заряд может быть снят посредством заземленных металлических щеток. Заземлить деревянные шкивы труднее, чем металлические, они заземляются только через трансмиссии.

6. Ограждение размалывающих механизмов, т. е. возможно большее уменьшение пространства, в котором может создаваться

пыльное облако, — одна из важнейших предосторожностей, особенно если одновременно принять меры к своевременному удалению пыли из этого пространства. Пыль чаще всего не имеет никакой ценности, хотя и имеет тот же состав, что и размалываемый материал.

Естественно, что пыль легче может быть удалена из малого пространства, чем из большого.

Пыль может удаляться посредством пневматических собирателей (коллекторов, пылесосов), а в малых камерах, в которых она образуется, наиболее легко может быть собрана.

Ограждение дает возможность проведения дополнительной предосторожности — введения инертного газа в мельницу или мельничную камеру. Нет необходимости в том, чтобы полностью замещать воздух инертным газом для устранения возможности взрыва; для мучной пыли например возможность взрыва отпадает при падении процента наличного кислорода ниже 11%, а для каменноугольной пыли ниже 18%¹.

Наличие инертного газа в количестве от 20 до 25% вполне достаточно для предотвращения взрыва в серуразмалывающих мельницах. Для мельницы, размалывающей от 1 до 3 т в час, требуется от 500 до 1000 фт.³ инертного газа в час².

7. Электрическое поле, возникающее при пропускании тока высокого напряжения через шины или провода, расположенные вблизи заземленной металлической поверхности, осаждает пыль из наполненной пылью атмосферы, находящейся в этом электрическом поле. Соответствующие аппараты могут устраиваться различной формы; осаждающая поверхность, например, может быть трубчатой.

Такого сорта пылеосадители, основанные на действии статического электричества, в настоящее время широко применяются для удаления пыли всех сортов. Эти установки получили широкое применение и на металлургических заводах, дымь которых нередко очень вредны и в то же время содержат в себе ценные вещества. Вообще такого рода установки нашли себе применение во всех отраслях промышленности. Распыленное (в виде мельчайших брызг) вещество, как это бывает на заводах минеральных кислот, также может быть осаждено.

На такого рода установках, конечно, должны быть приняты меры предосторожности, обычные для установок высокого напряжения; в особенности там, где имеются воспламеняющиеся пыли.

Распыленный каменный уголь

Применение распыленного каменного угля в качестве топлива для котлов получило распространение в последние годы. Каменный уголь размалывается достаточно мелко для того, чтобы образовывать с воздухом воздушно-пыльную взрывчатую смесь. Эта смесь, однако, слишком еще богата для того, чтобы позволить ей сгорать

¹ W. E. Gibbs, The Dust Hazard in Industry.

² E. F. White, Chem. a. Met. Eng., XXV, 513 (1921).

полностью, поэтому производится еще дополнительная подача воздуха в печи или угольно-воздушные трубы.

Каменный уголь при обработке должен быть сначала высушен и затем распылен. Применение может быть:

а) прямое (или независимое), когда каждая печь или горелка снабжена собственной маленькой сушильной и распылительной установкой и

б) такое, где одна установка питает группу печей.

В последнем случае следует различать:

1. Установки, где каменный уголь хранится в большом бункере, откуда он поступает по трубам под действием воздуха в главную магистраль, а оттуда по разветвлениям к различным печам.

2. Установки, где распыленный уголь подается несмешанным с воздухом в небольшой бункер поблизости от печи, откуда он вдувается через короткие трубы в печь.

В случае «прямых» установок опасность отдельной установки значительно снижается благодаря ее малым размерам и более коротким линиям труб. Опасность, однако, возрастает при наличии нескольких установок на одном заводе. Эти установки не представляют опасности, связанной с хранением пыли, но, в связи с наличием множества действующих машин, создается опасность нагрева путем трения.

В «непрямых» установках каменный уголь сначала просушивается в специальных вращающихся барабанах-сушилках, которые могут нагреваться снаружи или изнутри печными газами. В качестве газа для обогрева сушилок могут быть использованы либо горячие газы печей, или же газы, получаемые в отдельных печах и специально для этой цели.

О п а с н о с т и . — С у ш и л к и . Следует отметить опасность, возникающую в результате перегрева сушилок, приводящего к повышению температуры угля до температуры накаливания или выделения газа с возможностью образования снаружи взрывчатой смеси (при условии нагревания извне).

Далее, опасность поломки механизмов, приводящая к перегреву угля.

По небрежности или неосторожности уголь может оказаться неудаленным после остановки машины, хотя по правилам требуется удаление его. Искра от такого перегретого угля может попасть в бункер, где хранится уголь, и вызвать взрыв пыли.

Если кроме того происходит скопление газа, то это может повести к образованию взрывчатой смеси и возгоранию.

Р а с п ы л и т е л и . Опасности, обычные для размалывания с образованием воспламеняющейся пыли, например, нагрев подшипников, искры, возникающие от трения, и т. д.

Опасность попадания этих искр в бункера или склады.

Б у н к е р а д л я х р а н е н и я . Наряду с угрозой случайного возгорания размельченного угля возникает опасность самовозгорания, в особенности если уголь находится вблизи источника тепла. Поэтому все источники тепла должны быть предусмотрительно

удалены от складских бункеров. Очень важны размеры бункеров, так как при хранении меньших количеств распыленного угля естественно понижается и риск.

В установках с большой нагрузкой, находящихся в постоянном действии, например на силовых станциях, все должно быть в соответствующей пропорции, и распыленный уголь не должен храниться продолжительными периодами. Может, однако, случиться, что установке специального назначения может быть нужен известный запас сверх потребного, — в таком случае нужно обеспечить расположение бункеров вне мест, повышающих возможность самовозгорания. Невозможно, конечно, иметь смеси инертных газов в качестве атмосферы в бункере, но вполне возможно применять некоторые горючие газы, свободные от кислорода, например генераторный газ, пропуская их от времени до времени. Эта система, несомненно, явится усложнением оборудования и установка ее в каждом отдельном случае так или иначе зависит от ряда обстоятельств: величины бункеров, продолжительности срока хранения в них распыленного каменного угля и т. д.

Трубопроводы. Хотя смесь каменноугольной пыли и воздуха в магистралях слишком богата для образования правильной смеси, все же может возникнуть взрывчатая или горючая смесь. Временами условия будут изменяться (соответственно числу действующих печей); когда же предприятие полностью остановлено, состав воздушно-пыльной смеси, очевидно, будет отличен от состава смеси в том случае, когда предприятие работает. Поэтому на трубопроводы следует смотреть, как на проводники взрывчатых смесей. Необходимо гарантировать содержание их в полном порядке и наблюдать за предотвращением утечки, чтобы предупредить образование воздушно-пыльной смеси в атмосфере машинного зала и котельной. Необходимо предупреждать взрывы, происходящие от обратной тяги в горелках печей, когда давление в магистралях падает в связи с остановкой вентиляции (дутья) или по иным причинам.

В особенности следует гарантировать выполнение всех предосторожностей: наружная сторона трубопроводов и машин и внутренность зданий, содержащих эти установки, должны содержаться в чистоте и быть свободными от каменноугольной пыли; необходимо также соблюдать обычные предосторожности в отношении электропроводки и открытого огня.

В сравнительно новом деле — отоплении распыленным углем — непрерывно делаются нововведения, и риск, как показывают наблюдения, может быть по возможности устраняем.

Глава XX

ОПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Нитрация. Перегонка. Перегонные кубы. Сухая перегонка.
Сушка. Сушиллки.

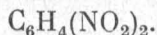
Нитрация

Нитрация — одна из опаснейших операций, предпринимаемых в широких масштабах.

Процесс, коротко говоря, заключается в введении одной или нескольких нитрогрупп (NO_2) в органическое соединение. Например, в случае с бензолом



При введении двух нитрогрупп получается динитробензол:



Нитрации могут подвергаться не только углеводороды, но и большинство других ароматических веществ. Так, анилин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) образует нитроанилины, тетранитросоединение, обладающее, как известно, сильными взрывчатыми свойствами.

Другими хорошо известными телами являются нитронафталины, нитрофенолы (тринитрофенол — пикриновая кислота), нитротолуолы (включая тринитротолуол).

Алифатические соединения также образуют нитросоединения (например нитропарафины и нитроцеллюлозы).

Вообще говоря, чем выше в каждом отдельном случае температура реакции, тем больше нитрогрупп входит в молекулу.

Из приведенного выше уравнения видно, что в результате реакции получается вода. Она разбавляет азотную кислоту и понижает или останавливает реакцию, следовательно ее нужно удалять. Это достигается употреблением смеси азотной и серной кислот (вместо одной азотной); серная кислота поглощает воду вследствие своего «сродства» с ней.

В некоторых случаях производство органических нитратов, например нитроглицерина, происходит путем процесса, очень сходного с собственной нитрацией; принято, поэтому, описывать производство нитроглицерина как нитрацию.

Процесс нитрации. Процесс нитрации сводится к следующему:

Азотная и серная (или дымящая серная) кислоты смешиваются в особого рода смесителях (миксерах).

Смешанные кислоты поступают в особое хранилище, а оттуда в нитратор.

Вещество, подлежащее нитрации, поступает также в нитратор или, если оно твердое, помещается в горшок, содержащий смесь кислот.

Происходит реакция нитрации.

Подвергнутое нитрованию вещество отделяется от отработанных кислот, промывается водой, разбавленными щелочами и снова водой, а затем осушается путем фильтрации.

Отработанная кислота (по большей части серная) концентрируется для дальнейшего (повторного) потребления.

С м е ш и в а н и е к и с л о т. Кислотами, подлежащими смешению, являются азотная кислота и серная кислота, представляющие собой отработанные кислоты предыдущей нитрации с добавленной для возмещения потерь свежей кислотой.

Пропорция азотной и серной кислот варьирует соответственно степени нитрации (т. е. в зависимости от того, какое количество нитрогрупп желательно ввести).

О п а с н о с т и. В случае, если отработанные кислоты недостаточно промыты для очистки их от нитросоединений, возможно взрывчатое разложение этих соединений от теплоты, образующейся при смешении кислот, или, если производится низшее нитросоединение, может получиться нитросоединение высшее.

В случае, если органическое вещество получит доступ в смеситель, есть риск, что нитрация пойдет при неконтролируемых условиях и возможен взрыв. Примером может служить случайное засорение кислоты кусочками дерева, попадающими в смеситель. Другой пример — попадание в отработанную кислоту ненаитрованного вещества.

Н и т р а т о р ы. В течение всей нитрации необходимо в точности соблюдать надлежащую температуру.

В случае нитрации жидких тел, таких, например, как глицерин, нитраторы берутся в виде цилиндрических сосудов, содержимое которых поддерживается при желаемой температуре посредством змеевика, по которому циркулирует вода.

Сначала в нитратор поступают смешанные кислоты, а затем постепенно добавляется нитруемая жидкость (например глицерин); содержимое смешивается механическим путем или посредством подачи воздуха из танка, где последний содержится под давлением; последний способ применяется при получении нитроглицерина. Все время производится тщательное наблюдение за температурой.

О п а с н о с т и. Опасности возникают благодаря: перегреву — вследствие перерыва действия охлаждающей циркуляции или смесительного аппарата; примесям в материале, подлежащем нитрации; употреблению неправильной смеси кислот.

Если в силу ряда причин при производстве опасных веществ, например нитроглицерина, температура повышается до опасного предела, следует спустить всю загрузку нитратора в предохрани-

тельный бассейн, куда спускаются подобные отходы предприятия. В бассейне через определенные интервалы взрывают патроны.

Для устройства нитрационных сосудов необходимо применение материалов, не допускающих ни малейшей коррозии под действием кислот. Применяется свинец, а в качестве защитного материала идет кислотоупорный кирпич. В настоящее время применяются также и специальные сплавы.

Чтобы гарантировать стойкость готового нитросоединения, необходимо изготавливать его насколько возможно более чистым.]

Перегонка

Термин «перегонка» может означать и собственно перегонку, и нагревание твердого вещества для получения определенных летучих веществ и других продуктов. Последний процесс будем называть перегонкой с разложением («сухая перегонка»).

В процессе перегонки жидкость или смесь жидкостей подвергают кипячению, а получающиеся пары снова сгущают в жидкость.

Перегонка может производиться или

а) для очистки жидкости (например, от твердых примесей) или

б) для «фракционирования» — разделения смеси жидкостей, используя для этого разницу в температурах кипения жидкостей.

При перегонке может возникнуть опасность как от жидкостей, подвергшихся перегонке, так и от паров их, склонных к воспламенению; опасен, наконец, и самый процесс перегонки, ведущийся с применением нагрева.

Перегонные кубы

Нагревание кубов может быть и прямое и косвенное; это значит, что они могут нагреваться огнем горящих газа, нефти или твердого топлива (прямое) или паром или нагретыми жидкостями (косвенное).

Прямое нагревание. В качестве примера простого прямого нагревания каменным углем можно взять обычный куб для перегонки смолы. Такие кубы, как правило, имеют цилиндрическую форму и большие размеры. Дно обычно имеет выгиб для устройства спускного крана (который должен быть в самой нижней части куба), располагаемого с одной стороны куба.

Обычно такие кубы работают с перерывами, так как смола перегоняется при постоянно возрастающей температуре, пока в конце концов не остается вещество, твердое при обычной температуре, удаляемое еще в горячем состоянии. Перегонные жидкости выпускаются в различные приемники, как только спадет температура.

Нужно иметь в виду следующие опасности.

Могут собраться несгустившиеся газы; следует принять меры к их удалению и собиранию.

Сгущаются горючие летучие жидкости; следует принять меры против их расплескивания и утечки и т. п. (по окончании сгущения).

Утечка паров из соединений у головки куба.

Опасность разрушения или разрыв дна куба.

Поломка заклепок куба.

Если в смоле присутствует вода, жидкость способна выплескиваться из куба, когда начнется перегонка (смола может быть предварительно нагрета для удаления воды).

Перегретая смола спускается во вместители (обычно открытые для воздуха), пока она выделяет воспламеняющиеся пары (опасность случайного загорания от залетевшей искры и т. д.).

Если перегонка зашла слишком далеко, смола может разлагаться с выделением стойких (невоспламеняющихся) газов.

После того как перегонка закончена, в кубе могут остаться воспламеняющиеся или ядовитые газы. Поэтому должны быть приняты следующие предосторожности: открытый огонь, удары молотом и т. п. недопустимы, пока газы не улетучатся.

Что касается непрерывно работающих кубов, то каждый выдерживают при постоянной температуре, соответствующей определенной стадии перегонки; смола или иная какая-либо жидкость переходит из куба в куб, нагреваясь в каждом следующем кубе до более высокой температуры.

Эти кубы представляют меньшую опасность, чем кубы с прерывным действием; процесс более длителен; первые кубы могут нагреваться паровыми змеевиками. Выпускные трубы, конденсаторы и другие детали этих кубов гораздо сложнее.

Непрямое нагревание. Перегонка таких летучих жидкостей, как эфир, спирт, моторное топливо, сероуглерод и т. д., требует соблюдения большего числа предосторожностей, чем в случае перегонки жидкостей с высокой температурой кипения.

Так как продукты перегонки выделяют пары уже при обыкновенной температуре, то настоятельно следует пресекать самую возможность утечки перегоняемых жидкостей и не подвергать их действию воздуха; там же, где приемники переносные, требуются предосторожности при транспортировке их.

Нагревание паром применяется для кубов там, где это возможно; температура, давление и количество проходящего пара регулируются для предупреждения слишком быстрого выделения паров и развития внутреннего давления, внезапного выброса сгущенной жидкости из конденсатора или слишком быстрого движения дистиллата.

Нет надобности подчеркивать важность содержания в порядке всех кубов и предприятия.

Должны соблюдаться обычные предосторожности в отношении молнии, электропроводки и выключателей.

Так как выпуск из установок часто очень сложен, клапаны должны быть расположены таким образом, чтобы в случае надобности к ним легко было подойти.

Должна делаться также проверка в отношении присутствия статического электричества.

Перегонка при пониженном давлении производится в тех случаях, когда жидкость при нормальном давлении разлагается прежде, чем достигнута точка кипения. Это вводит дополнительные осложне-

ния; возможным становится доступ паров и жидкостей в такие части установки, где их присутствие может оказаться опасным; за этим также должно вестись наблюдение.

Сухая перегонка (перегонка с разложением)

В качестве примера сухой перегонки можно привести карбонизацию угля (в дальнейшем этот пример для нас будет важен).

Карбонизация угля может происходить при различных температурах; получаемые в результате карбонизации продукты различны — в зависимости от применявшейся температуры. Высокая температура применяется на газовых заводах (1 000—1 200°), а низкая (500—600°) там, где производится бездымное топливо и где желательно получение главным образом жидких продуктов.

В процессах, идущих при высокой температуре, количество выделенного газа достигает 10 000—16 000 фут.^3 (238—380, 8 м^3) на тонну с калорийностью 550—425 B. Th. U. (138,6—107,1 б. калорий) на фут, а при низкой температуре — 3 000—5 000 фут.^3 (71,4—119 м^3) с калорийностью свыше 700 B. Th. U. (176,4 б. калорий) на фут.

Хотя некоторое количество установок, работающих при низких температурах, и находится в действии, но в процессе дальнейшего развития карбонизации угля они, повидимому, будут вытеснены высокотемпературными установками.

Вкратце принятый на газовых заводах процесс карбонизации сводится к следующему.

Уголь, по прибытии, или поступает на хранение или пускается прямо в обработку. В целях обеспечения запаса газа для непрерывной подачи — в случае перерыва в производстве или по другой какой-либо причине — необходимо, чтобы под руками всегда был достаточный запас каменного угля, а поэтому необходимо хранить большое количество его.

Так как при долгом хранении каменного угля качество его ухудшается, запасы должны периодически и систематически расходоваться; по мере расходования старых должны создаваться свежие запасы. По прибытии уголь может быть использован или для создания такого запаса или же идти непосредственно в работу, в зависимости от потребностей производства.

Хранение каменного угля на газовых заводах представляет, разумеется, опасность. Пожары на газовых заводах, возникшие в результате самовозгорания на складах каменного угля, составляют значительную долю в общем числе пожаров.

До закладки в реторты каменный уголь должен быть предварительно измельчен. Для снижения работ до минимума вагонетки с углем поднимаются вверх, и уголь идет в механические дробилки, увлекаемый собственной тяжестью. На мелких заводах уголь не подвергается процессу дробления, а закупаются соответствующие требованиям завода сорта. Из дробилок увлекаемый собственным весом, каменный уголь идет к отверстиям реторт.

¹ Последнее достигается в вертикальных ретортах с применением пара.

Реторты могут быть горизонтальные, наклонные или вертикальные. Первые уже устарели, так как спроектировать механическую загрузку их не так легко, как вертикальных или наклонных реторт. Горизонтальные и наклонные реторты имеют от 12 до 20 фут. длины, около 2 фут. ширины и около 18 дм. высоты. Каменный уголь карбонизируется в течение 8—12 час. Как только температура засыпанного материала достигнет 300—500°, выделяются углеводороды, содержащие большой процент метана и небольшое количество водорода. С возрастанием температуры газ все более и более обогащается водородом (количество углеводородов постепенно уменьшается); когда же температура загруженного материала достигнет максимума (1 100—1 200°), газ состоит главным образом из водорода. Процент окиси углерода остается почти постоянным.

На заводах средней величины и более крупных процесс, протекающий в каждой группе реторт, находится в различных стадиях, в результате чего вырабатываемый газ может быть более или менее постоянного состава; в иных случаях различные составные части газа могут смешиваться друг с другом в газгольдерах.

Большая часть углеводородов, соприкасаясь с горячими стенками реторты, «расщепляется», т. е. преобразуется в простейшие соединения и углерод.

По окончании периода карбонизации кокс вынимается из реторт либо вручную или механически (из горизонтальных реторт), либо под действием собственного веса (из наклонных реторт).

В вертикальных ретортах уголь закладывается сверху, а вынимается у дна; таким образом он постепенно падает, подвергаясь действию возрастающей температуры. Время карбонизации значительно дольше (24 часа). Уголь поступает в реторты или непрерывно небольшими порциями (реторты непрерывного действия) или периодически, большими порциями (реторты периодического действия) — процесс карбонизации идет непрерывно. Выработка каменноугольного газа колеблется (на тонну) от 10 000 фут.³ (238 м³) на малых заводах, применяющих средние температуры и работающих с горизонтальными ретортами, до 12 000 (285,6 м³) с лишним на заводах, работающих с вертикальными ретортами. В большинстве вертикальных установок практикуется «подпускание пара». Пар подмешивается у дна реторты и происходит образование водяного газа, уголь в это время превращается в кокс. Это может повысить выход до 16 000 фут.³ и более (381 м³) на тонну, но калорийность на 1 фут³ снижается. Кокс частично охлаждается при процессе; выделение газов из него понижается, а содержание золы повышается.

Некоторая часть кокса (около 2½ центнеров на тонну угля) используется на нагревание загружаемого угля. В генераторах углерод первичным воздухом окисляется в окись углерода, а затем вторичным воздухом — в углекислоту. Большая часть тепла получается в результате последней реакции. Каналы, подающие потребный воздух, подогреваются отходящими генераторными газами, после того как эти последние прошли через реторты (регенеративная система).

Из реторт газ собирается в главную трубу (магистраль). Здесь благодаря падению температуры он отлагает некоторое количество смолы и воды, в которой растворены аммиак, углекислый аммоний, напатырь и сернистый аммоний. Из магистрали газ попадает в вертикальный конденсатор (иногда охлаждаемый водой), вследствие чего происходит дальнейшее отделение влаги, содержащей в растворе аммонийные соли и смолы.

Из конденсатора газ проходит через смолоотделитель, где механическим путем производится отделение частиц смолы. Нафталин, присутствующий в газе, также отлагается, частично в конденсаторе и частично в смолоотделителе. Нафталин необходимо удалять ввиду опасности образования пробок в трубах.

Теперь газ чист от большинства жидких примесей и пыли, но еще далек от нужной для потребления «чистоты». Следующая стадия — очищение от аммиака. Это достигается промывкой газа водой; обычно применяются вращающиеся промыватели; на малых заводах часто применяются вертикальные промыватели. Газ встречается с водой по системе «противотока», в которой газ и вода движутся в противоположных направлениях, в результате этой встречи с чистой водой получается чистый газ. Аммиак удаляется в виде многосернистого аммония; промыватели служат таким образом для удаления сероводорода.

Сероводорода в газе более чем достаточно для насыщения аммиака, следовательно он должен быть подвергнут дальнейшей обработке. Последнее достигается посредством так называемых «очистителей». Газ пропускается через серию ящиков, наполненных гидроокисью железа, — в результате образуется соединение серы с железом. Происходящая при этом реакция описана ранее. Конечная стадия очистки состоит в пропускании газа через гидроокись кальция. Последняя служит для удаления некоторых сернистых соединений, не удаленных гидроокисью железа, а также для очистки от углекислого газа. Теперь газ чист и после пропуска через большую измерительную станцию поступает в газгольдеры.

На многих заводах теперь получила распространение добавка некоторого количества водяного газа прямо к каменноугольному газу. Как уже упомянуто, теплотворная способность газа выше, чем у твердого топлива, и калорийность его достаточна, применение экономично. В случае очень маленьких газоснабжающих установок газ, проходящий через измеритель, подается к отопительной установке. Падение калорийности газа на 1 фут³ в обоснованных пределах не приносит особого ущерба, так как в этих системах калорийность может контролироваться, что и делается и на заводе и в соответствующих испытательных пунктах, посредством анализа, производимого на месте ¹.

К недостаткам дешевого газа низкой калорийности принадлежит его высокая насыщенность окисью углерода и следовательно боль-

¹ В Англии оплата за потребление газа ведется за «терм», эквивалентный 100 000 B. Th. U. (25 200 б. калорий).

шая ядовитость. Однако, если газ достаточно дешев для конкуренции с твердым топливом, употребление его для нужд отопления и приготовления пищи становится выгодным и недостатками его можно пренебречь. Хотя было проделано много экспериментальных работ, имевших целью получение метана и водорода, все же в общем употребление не вошло никакого дешевого газа, не содержащего высокого процента окиси¹.

Если приняты необходимые предосторожности, то не следует бояться применения дешевого газа, который все же в какой-то мере решает проблему уничтожения дыма.

Аммиак получается из аммиачных вод промывателей, конденсаторов и магистралей. Частично он «свободный», а частично «связанный». Первый (доминирующий) включает сернистый и углекислый аммоний. Для получения свободного аммиака аммиачные воды подвергают кипячению, причем выделяются аммиак, сероводород и углекислота. Пары пропускают через серную кислоту, которая связывает аммиак в серноокислый аммоний. Оставшиеся пары, содержащие преимущественно сероводород и углекислоту, сжигаются при недостатке воздуха в «печах Клауса» (где и отлагается сера). Связанный аммиак получается добавлением извести и перегонкой оставшейся жидкости.

Обычное количество получаемого таким образом серноокислого аммония достигает 25—30 фунтов на тонну каменного угля.

Иногда аммиак получается и прямым процессом; в этом случае газ вымывается разбавленным раствором серной кислоты. Этот процесс требует применения более крупных очистителей для удаления сероводорода, пока не отмоется серноокислый аммоний.

Цианистый водород одно время извлекался, теперь же изредка извлекается, исключительно на больших заводах. В этом процессе применяются железные соли, например раствор серноокислой соли закиси железа. Эти реакции очень сложны и мы на них здесь останавливаться не будем.

Опасности. Можно полагать, что процесс получения каменноугольного газа, включающий обращение с большими количествами воспламеняющихся газов и подачу их, очень опасен. На практике, однако, это не совсем так; можно даже сказать, что на теперешних газовых заводах возможности пожара меньше. На это имеется ряд причин. Сами здания (по своей конструкции) не содержат горючих материалов; применяются главным образом кирпич, камень и строительная сортовая сталь. Лестницы почти всегда стальные. Отдельные агрегаты на современных заводах размещены далеко друг от друга. Штат завода обычно обучен и ознакомлен с опасностями.

Хранение. Каменноугольные склады представляют, пожалуй, те места, где пожары случаются чаще всего (на территории всего газового завода), главным образом вследствие больших количеств хранимого угля. Пожары в складах, вызванные самовозгоранием,

¹ В некоторых округах принято употреблять побочные продукты и доменный газ в качестве домашнего топлива. Доменный газ не содержит большого процента углерода, чем каменноугольный газ.

случаются реже, чем по другим причинам. Впрочем, это уже нами было рассмотрено (глава XVII).

Измельчение. При измельчении неизбежно образуется известное количество пыли, но если измельчение производится тихоходными машинами, то в воздух попадает ее немного. Некоторое количество образовавшейся пыли конечно окажется также в коксе, чем понижается его рыночная ценность. Измельчители проектируются с расчетом давать как можно меньше пыли. При тяжелых машинах всегда есть риск перегрева подшипников и образования пламени, а также искр (от камней или кусков металла).

Так как измельчители устанавливаются на открытом воздухе под навесом (для защиты от дождя), то пыль очевидно будет иметь возможность рассеиваться. Таким образом, если произойдет взрыв, то его последствия не будут так серьезны, как если бы это происходило в здании.

Ретортная. В этой стадии процесса опасность возрастает главным образом ввиду могущего быть взрыва газов.

Реторты окружены горящим генераторным газом и продуктами его горения. Таким образом в трещины, могущие быть у стальных реторт, будет проникать только этот газ, а не воздух. Поэтому течь у конца реторт или у дверец будет единственным местом, куда воздух сможет проникнуть; возможность образования взрывчатых смесей внутри реторты, следовательно, возрастет.

Такой взрыв может случиться в горизонтальной и наклонной реторте, если дверцы будут внезапно открыты — воздух внутри реторты смешается с газами, температура которых выше температуры их воспламенения. Необходимо принимать предосторожности против возможности таких взрывов при открывании дверец для загрузки реторты. Это делается путем ослабления задвижек, задерживающих двери, и предоставления возможности оставшимся внутренним газам выходить в щели вокруг дверей. Здесь они поджигаются, и двери могут быть свободно открыты, так как горящие газы в несколько мгновений улетучатся вверх. Когда реторта вновь загружена, двери иногда замазываются глиной.

При утечке газа из реторты газ смешивается с горящим генераторным газом: отсюда он уже разбавленный (и следовательно не представляющий опасности) идет наружу; только очень сильная утечка может произвести загорание наверху установки. На всех малых заводах газ удаляется из реторт эксгаустерами, так что течь скорее получится внутрь, чем наружу.

В случае серьезной порчи ретортной установки от взрыва или другой причины, вызвавшей попадание большого количества воздуха, генераторного газа или продуктов его горения в газовую магистраль, необходимо выключить всю группу реторт и дать возможность газу улетучиться или сгореть, пока не создастся возможность удалить уголь из всех реторт установки.

Необходимо обеспечить содержание труб в порядке на всей территории завода, чтобы не допускать проникновения воздуха внутрь, а где трубы не под уменьшенным давлением (что может случиться

от времени до времени в продолжение процесса) — для предохранения от утечки газа наружу. Принимать предохранительные меры против проникания воздуха внутрь следует даже тогда, когда некоторые части установки открыты для чистки и ремонта.

Во время этих операций взрыв может случиться легче всего; местные скопления газа или взрывчатых газо-воздушных смесей могут встретиться в различных частях установки и могут быть зажжены рабочим открытым огнем или плохо проверенной лампой и т. п.

О ч и с т и т е л и. Аммиачные промыватели не представляют особых опасностей, но сероводородные очистители иногда производят пожары. Это было разобрано в главе XVI («Самовозгорание»).

Г а з г о л ь д е р ы. Газгольдер представляет опасность вследствие своей величины; это — крупнейшее строение, встречающееся в промышленности. Лишь при исключительных условиях может оказаться, что газгольдер содержит действительно взрывчатую смесь, большинство же так называемых «взрывов» газгольдеров явилось следствием вырвавшегося из них и воспламенившегося газа.

Телескопическая поднимающаяся часть газгольдера уравнивается при помощи цепей, проходящих через блоки сверху газгольдера. Когда газ выкачен, понижение давления заставляет подъемную часть опадать. На заводах, где газ не накачивается в магистраль, подъемные части опускаются под действием тяжести.

Теперь входят в употребление газгольдеры, не требующие водяных затворов.

Если подъемные части газгольдера освободятся по какой-нибудь причине, они могут внезапно упасть и газгольдер «роняет подъемную часть». Это внезапное падение может прогнать газ сквозь водяной затвор в большом количестве, с опасностью загорания.

Сдвиг шкивов и цепей по той или иной причине может вызвать освобождение подъемной части газгольдера.

Если газгольдер расположен вблизи смоло- или бензолонерегонной, то пожары или взрыв последних могут выгнать газ сквозь затвор (вследствие расширения). Газ может загораться или даже образовывать взрывчатую смесь с воздухом снаружи газгольдера и может произойти очень разрушительный взрыв.

Очень распространены взрывы на улицах и в зданиях от утечки или трещин в трубах. Главными составными частями газа являются водород и метан. Пределы воспламеняемости первого гораздо шире, а второго несколько уже. Пределы воспламеняемости каменноугольного газа в воздухе колеблются почти от 5—6% до 30%. Примесь водяного газа повышает и высший и низший пределы.

Водород немного более чем в 14 раз легче воздуха, плотность метана составляет примерно $\frac{4}{7}$ плотности воздуха, а окись углерода несколько легче. Соответственно с этим, хотя другие составные элементы каменноугольного газа и тяжелее воздуха, перевес водорода и метана делает его значительно легче и, следовательно, газ склонен собираться в верхних частях здания, прежде чем он рассеется в воздухе.

Сушка

Сушка заключается в удалении жидкости из вещества или материала. Жидкость не обязательно должна быть водой; все-таки в большинстве случаев под сушкой подразумевают удаление воды. Примером «неводной» сушки может служить удаление летучих растворителей.

Назначение сушки. Основанием для сушки материалов является:

1. Необходимость изготовить материал ходового или употребительного сорта.
2. Понижение стоимости перевозок.
3. Предохранение органических материалов от брожения и гниения.
4. Удаление растворителей, если материал обрабатывался растворителями.
5. Облегчение размалывания.
6. Предохранение от образования комков, если материал в порошкообразном состоянии.

Сухость — термин относительный. Количество влаги, которое вещество может содержать и не казаться сырым, зависит от вещества.

Кристаллические тела могут содержать влаги значительно меньше; сернокислый аммоний, например, кажется влажным, если содержит 2—3% влаги. Органические вещества, наоборот, могут содержать большие количества влаги. Так, мука из различных сортов зерен и семян содержит от 10 до 15%; живые организмы содержат еще большее количество влаги, в них процент воды часто больше процента твердого вещества. Это обусловлено ячеистой структурой живого вещества; пространство ячеек заполнено соком, содержащим растворенные вещества.

Насыщенный воздух. Часто употребляется термин — «воздушно сухой»; термин этот обозначает, что такой «воздушно сухой» материал содержит такой процент влажности, который приравнивается к наличию влаги в воздухе, и следовательно, ни получает, ни теряет влагу.

Воздух способен содержать определенное количество влаги, в зависимости от температуры. Чем выше температура, тем выше процент, который может содержаться. Когда воздух насыщен, он не может принимать более ни малейшего количества влаги.

Если при этих условиях температура понижается, то происходит осаждение влаги, пока не будет достигнута точка насыщенности для данной температуры. Ближайший пример этого явления — осаждение росы. Наоборот, если температура повышается, возможно пополнение еще некоторым количеством. Поэтому бесполезно пытаться сушить материал насыщенным воздухом.

Когда воздух не насыщен, нет необходимости удалять влагу из материала, пока не достигнута точка насыщения.

Между воздухом, материалом и влагой устанавливается некоторое равновесие. С повышением температуры воздух опять приобре-

тает способность принимать влагу, пока снова не будет достигнуто равновесие; воздух при этом будет содержать уже более высокий процент влаги, а материал — более низкий. На этом основано применение горячего воздуха для сушки.

Когда материал просушивается в токе воздуха, процент влажности последнего, очевидно, должен быть всегда значительно ниже, чем в уравновешенной системе. Чем суше становится вещество, тем меньший и меньший процент влажности должен иметь воздух, если только влажность материала не должна стать постоянной. Это используется в сушителях, построенных по принципу противотока, где сухой воздух встречается с почти сухим материалом и, взяв от него влагу, идет к более влажному материалу — и так до тех пор, пока влажное вещество не встретится с воздухом, содержащим такое количество влаги, что он не в состоянии забрать влагу из материалов.

Если процент влаги в насыщенном воздухе при данной температуре принять за 100, то процент к этому количеству, действительно содержащийся в атмосфере, называется «влажностью» атмосферы. Этот термин часто применяется в метеорологии.

О п а с н о с т и п р и с у ш к е возникают вследствие:

а) бóльшей опасности, представляемой сухим материалом, чем влажным;

б) опасности самой сушки.

Влажность оказывает предохранительное действие на вещества:

1. Высокая теплоемкость воды допускает более медленный подъем температуры вещества, подвергнутого действию тепла.

2. Испарение влаги идет с поглощением тепла.

3. Вода склонна защищать материал от окисления.

4. Сухой материал легче распыляется, чем влажный, поэтому влажный материал менее опасен с точки зрения образования пыли, чем сухой.

Опасность, возникающая при сушке, в известной мере зависит от применяемых методов.

Сушилки

В сушилках может быть применено:

1) прямое нагревание от пламени или горячей твердой поверхности;

2) не прямое нагревание теплом горячего воздуха или других газов, проходящих над или сквозь материал.

1. Су ш и л к и п р я м о г о н а г р е в а н и я. Они могут быть подразделены на:

а) простые лотковые сушилки или испарители (не сушилки в прямом смысле этого слова);

б) вращающиеся сушилки, где подлежащий сушке материал находится внутри барабана, нагреваемого снаружи; при сушке барабан находится во вращении и таким образом материал все время соприкасается с горячей поверхностью;

в) цилиндрические или барабанные сушилки, где материал (обычно жидкий) подается на поверхность вращающейся железной бочки, нагреваемой изнутри.

Все эти разновидности сушилок могут иметь еще подразделения в зависимости от того, находится ли атмосфера, в которую испаряется влага, под пониженным давлением или нет.

2. Сушилки непрямого нагрева. Они могут быть подразделены:

а) камерные или печные сушилки, в которых материал, подлежащий просушиванию, помещается в неподвижную камеру и сквозь него пропускается ток воздуха или иного газа (или газов);

б) вращающиеся сушилки, где подлежащий сушке материал помещается во вращающуюся камеру, через которую пропускается горячий воздух или другой газ;

в) сушилки с разбрызгиванием, в которых жидкость распыляется или получает возможность падать внутри восходящего столба воздуха или горячих газов.

Применяемые на практике сушилки разнообразны по своей конструкции.

Остановимся вкратце на пожарных опасностях, свойственных различным видам сушилок.

Сушилки прямого нагрева

1. Лотковые сушилки. Нагревание лотков может производиться или прямо пламенем, паром (насыщенным или перегретым) или горячей жидкостью (зачастую с высокой температурой кипения).

Опасности. Выплескивание содержимого (при кипении), которое, придя в соприкосновение с пламенем, может загореться (если оно воспламеняющееся).

Испарение может пойти слишком далеко — при соответствующем перегреве лотков, который, если содержимое является органическим веществом, вызовет карбонизацию вещества, сопровождающуюся выделением воспламеняющихся газов и возможностью их возгорания. Уголь также может загореться. В некоторых случаях при подобного рода испарениях органические вещества разлагаются весьма энергично; многие неорганические соли обладают тем же свойством.

На дне лотков может образоваться сажа — или от пламени, примененного для нагрева, или в результате перелива через край содержимого (органического) при кипении. Такие лотки зачастую применяются для растворения лаков, разжиженных летучими углеводородами.

2. Вращающиеся сушилки. Опасность перегрева с возможностью карбонизации высушиваемого материала, если он органический. Возможность образования взрывчатых смесей воздуха с газами, образующимися при разложении, и окиси углерода — от обугливания материала. Случайная остановка вращения может создать опасность перегрева.

Перегрев подшипников (у всех вообще машин) и неисправность смазочной системы также могут представлять определенную опасность.

3. Барабанные сушилки. Материал, подлежащий высушиванию, представляет собой жидкую или полужидкую массу,

например масса, получаемая на бумажных фабриках, мыловаренных заводах, при изготовлении желатина и т. д. Высушенный материал удаляется из бочек специальными скребками. Посредством таких барабанных сушилок часто производится сухое (порошкообразное) молоко.

Перегрев бочки — меньший риск для этого разряда сушилок, так как материал находится в полужидком виде, непрерывно подбавляется и только малая часть его в сухом виде приходит на некоторое время в соприкосновение с поверхностью барабана.

Образование пыли из высушенного материала. В большинстве случаев материал уже по своей природе принадлежит к воспламеняющимся, его пыль с воздухом будет образовывать горючую смесь. Имеется также опасность забивания подшипников пылью.

Если материалу придается форма листов (например бумага), то имеется риск образования статического заряда на сухом конце машины, применяемой для выработки этого материала (например на барабанах сушилки или прокатном ролике). На бумажных фабриках эта опасность предотвращается снятием заряда с поверхности материала посредством заземленной медной проволоки.

Сушилки непрямого нагрева

1. Камерные сушилки и сушилки-печи. Это, пожалуй, наиболее распространенный тип сушилок, получивший широкое применение. Сушильные камеры могут быть различных типов и поперечных сечений. Материал может ставиться в печь или подаваться туда на тросах или на платформах. Горячий воздух (или иные газы) проходит в сушилку в результате естественной циркуляции или гонимый вентилятором.

Важным приложением сушилок этого типа являются печи-сушилки для обжигания солода и сушки зерна, семян и других растительных материалов. Зачастую применяются отходящие от печей горячие газы, разбавленные воздухом, для понижения температуры до желаемой степени.

Опасности. Перегрев материала, обугливание с выделением воспламеняющихся газов.

Это может произойти вследствие:

a) поломки или неисправности вентиляции или воздухопроводов, чем вызывается попадание слишком большого процента печных газов в печь или сушилку;

b) слишком сильного накаливания, так что будет иметь место слишком сильный ток горячих газов;

c) образования в сушилке взрывчатой смеси из окиси углерода и воздуха вследствие неправильного функционирования печи; такая смесь может воспламениться от искры из печи;

d) загорания искр из печи в сушилку.

Автором был исследован интересный и не совсем обычный случай пожара в печи для сушки овса ¹.

¹ A. M. Cameron, Fire Risks in Industry.

«Для просушки овса перед размалыванием для производства овсянки была использована коксовая печь. Воздух прогонялся через горящий кокс, а сгоревшие газы проходили по трубам и нагнетались в сушилку, содержащую овес. Вместе с горячими газами вгонялся известный излишек воздуха, чтобы понизить температуру и не допустить обгорания овса. Ни устройства для контроля за температурой, ни наблюдения за составом газов не было. Действительный состав газов зависел от скорости, с которой работала вентиляция. То, что произошло, явилось следствием чрезвычайно интересной случайности».

«Вентилятор работал от парового двигателя; машинное отделение находилось по соседству с сушилкой и отделено было от нее деревянной перегородкой. Внезапно машинист заметил, что перегородка в огне. Он сразу остановил машину, что вызывало и остановку вентиляции. Машинист попытался потушить пожар, но через короткий промежуток времени произошел сильный взрыв вблизи одного из вентиляторов, и человек был выброшен сквозь дверной проем в перегородке в машинное отделение. Он не сильно пострадал, и пожар был потушен, не успев причинить большого вреда. Обследование здания показало, что деревянные части сильно нагрелись от находившейся в нескольких футах сушилки. Кроме того на дерево текло масло из имевшего течь танка и вся перегородка была сильно загрязнена и в пуху. Очевидно, что имело место самовозгорание дерева, остановка вентиляции побудила печь действовать в качестве генератора и произошло образование СО. Теплота газа погнала ее сквозь подшипники вентилятора в закрытое пространство вблизи сушилки, и горящее дерево воспламенило образовавшуюся горячую смесь. Овес же оказался только слегка подгоревшим».

«Необходимым мероприятием в данном случае является устройство дымохода между печью и вентилятором, так что печь будет замкнута накоротко, если (в случае крайней необходимости) придется остановить вентилятор».

Среди сушилок этого типа важное применение имеют те, которые предназначены для летучих растворителей из тканей и других факрикатов, например в резиновой промышленности и при производстве водонепроницаемых тканей.

Если воздух через сушилку прогоняется со слишком малой скоростью или поток воздуха останавливается (что может произойти вследствие поломки вентилятора), то в сушилке может образоваться взрывчатая смесь. В некоторых случаях применяются очень большие камеры, величина которых такова, что рабочий свободно может входить туда без выемки материала. В таких случаях применяются большие количества воздуха с температурой немного выше атмосферной. Особенно важно в камерах, где приходится работать людям, обеспечить поток воздуха достаточно быстрый, чтобы предотвратить возможность образования смеси воздуха с парами растворителей с содержанием процента последних выше минимального, не только для того, чтобы предупредить образование горючей смеси, но и для устранения опасности токсического действия.

Чрезвычайно важно отметить, что опасность пожара вообще возрастает там, где присутствуют люди.

Должны быть приняты исключительные меры предосторожности, чтобы не допустить возможности наличия в таких камерах материалов, склонных к самовозгоранию, особенно тряпья, ветоши и других веществ, пропитанных высыхающими маслами, их смесями или лаками. Некоторые металлические мыла (медное и железное), содержащие иногда свободные жиры и применяемые в промышленности в качестве красителей, пропитанные ими хлопковые отходы, пух и т. д., могут образовывать опасные смеси.

В таких установках хорошей мерой предосторожности является дублирование важнейших вентиляционных систем. Все электромоторы и выключатели должны располагаться вне камер.

2. Вращающиеся сушилки. Опасности, представляемые сушилками этого типа, аналогичны предыдущим, за исключением того, что установки в этом случае гораздо меньше. Дополнительную опасность создают машины (двигатели).

3. Сушилки с разбрызгиванием. В этом случае материал в сухом виде почти всегда представляет мелкий порошок, иногда настолько мелкий, что представляет собой пыль. Эти сушилки производят сушку так быстро, что воздух или другой газ, примененный при надлежащей температуре, совершенно отнимает влагу в течение чрезвычайно короткого времени падения через сушилку распыленной струи. Наибольшая опасность, представляемая этими сушилками, несомненно происходит от «взрывов пыли», вызываемых сухим материалом и горячим воздухом. Поэтому надо предотвращать всякую возможность образования искр или пламени.

Если имеется опасность образования взрывчатых смесей паров или газов с воздухом, в качестве предосторожности иногда вместо воздуха применяется инертный газ, что является действительно хорошим мероприятием.

Если применяются отходящие газы печи, то должны быть приняты меры против образования окиси углерода или каких-либо воспламеняющихся газов, получающихся в результате неполного сгорания топлива; необходимо также принять меры для улавливания искр или сажки.

Сушка хлеба

Сушильные установки для удаления влаги из травы или зерновых культур приобрели за последние годы большое значение. Эти сушилки нельзя причислить ни к одному из вышеупомянутых классов. Для сушки хлеба устраивается конусообразная, пустая внутри кладка, опирающаяся на решетчатое основание. Воздух, нагретый до 180°F ($82,22^{\circ}\text{C}$), подводится по трубам и нагнетается в кладку. Печь может иметь нефтяную или коксовую топку. При сушке некоторых сортов хлеба горячий воздух пропускается через большие лотки, на которых разложен предназначенный для просушки хлеб.

Опасности процесса таковы:

- 1) опасности от слишком горячих газов, вдуваемых в кладку;
- 2) опасность отлета соломы или мякины навстречу горячим газам или в печь;
- 3) опасность от горячей золы — при размещивании или разгребании в топке — в случае твердого топлива.

Что касается опасности № 1, то она вообще изучена и обычно предотвращается. При нефтяной топке вопрос например решается таким образом, что вентилятор, подающий воздух, работает от того же привода, что и насос, подающий топливо, так что при прекращении подачи воздуха прекращается также и подача топлива.

Опасность № 2 также предотвращается конструкцией самого устройства.

Что касается предотвращения опасности № 3, то здесь очевидно наиболее важным фактором является сам человек. Осторожность, аккуратность и чистота на всей площади гумна крайне важны. Совершенно недопустимо разбрасывание сена или соломы; кроме того должны быть приняты самые элементарные меры предосторожности в отношении спичек или открытого огня, применяемых при пуске.

Сушка хлеба, так же как и сена, уменьшает риск самовозгорания, этим же предотвращается возможность действия бактерий и ферментации, а также увеличивается срок, в течение которого хлеб может противостоять действию погоды.

Для различных сортов материалов, имеющихся на рынке, спроектировано бесчисленное количество различных сушильных установок; опасность отдельных установок варьирует в зависимости от того, какие принимаются меры в отношении предупреждения всевозможных случайностей, в зависимости от предосторожностей, с которыми сделана установка, методов работы ее, ухода и наблюдения за ней, а также и в зависимости от материала, подлежащего просушке.

Большую роль играет природа конструкций, прилегающих к сушильной установке; деревянные части например представляют особую опасность. Дерево, подвергающееся продолжительному действию средней температуры, становится очень сухим и так легко воспламеняется, что достаточно малого пламени, чтобы зажечь его. Кроме того, при соответствующей температуре может образоваться пирофорный углерод.

Совершенно высушенный материал во многих случаях оказывается сильно воспламеняющимся и необходимо принимать различные меры предосторожности при обращении с ним и хранении его.

Глава XXI

ХРАНЕНИЕ

Хранение (складское дело) и опасность пожара. Хранение и пожаротушение. Хранение и убытки при пожаре. Предосторожности, необходимые при хранении (в складском хозяйстве).

Надежное и безопасное хранение товаров очень важно с точки зрения пожарной опасности, степени, до которой оно содействует пожару, и уменьшения до минимума убытков, возникающих в результате пожара.

Поэтому проблема хранения может быть рассмотрена с трех точек зрения:

- 1) складское хозяйство в связи с опасностью пожара;
- 2) складское дело в связи с пожаротушением;
- 3) складское дело в связи с убытками вследствие пожара.

Хранение (складское дело) и опасность пожара

Опасность пожара при хранении возрастает, во-первых, от:

а) хранения в тесной близости «несовместимых» веществ (т. е. таких веществ, которые друг с другом дают реакцию с выделением тепла);

б) вхождения «несовместимых» веществ в контакт вследствие поломки контейнеров;

в) хранения веществ нестойкого характера;

г) хранения веществ, опасных при воздействии тепла;

е) хранения веществ, выделяющих воспламеняющиеся или ядовитые газы или пары;

ф) хранения веществ, способных к самовозгоранию.

Опасность может возрастать, во-вторых, от:

а) веществ, энергично реагирующих при соприкосновении;

б) веществ, дающих при нагревании горючие или ядовитые газы или газы, поддерживающие горение;

в) растворимых веществ, опасных при соприкосновении с горящим материалом;

г) взрывчатых или легко разлагающихся веществ;

д) веществ, которые реагируют с водой и другими огнетушительными средствами.

В-третьих, потери могут возрасти от:

а) засорения товаров или химикалий другими веществами, расположенными поблизости, делающими их опасными или непригодными;

б) засорения пищевых (или фармацевтических) товаров химикалиями, делающими их невкусными или ядовитыми;

с) присутствия веществ, которые становятся опасными при впитывании воды.

„Несовместимые“ вещества. Количество «несовместимых» веществ огромно, фактически это все вещества, дающие друг с другом реакцию с выделением тепла. Сюда относятся:

кислоты и щелочи;

окисляющие агенты и окисляющиеся вещества;

некоторые минеральные кислоты (по отношению друг к другу);

минеральные кислоты с некоторыми солями других кислот (например серная кислота с карбонатами, сульфатами и т. д.);

вещества (например известь, едкие щелочи, щелочные металлы, перекись натрия и металлические порошки), которые энергично реагируют с водой и с веществами, содержащими кристаллизационную воду;

едкие щелочи с определенными металлами, в особенности в виде порошка.

Контейнеры. Реакции между едкими щелочами и кислотами очень сильны и, ввиду опасности поломки кислотных контейнеров, кислоты и щелочи не должны храниться поблизости друг от друга. Бутыли и другие контейнеры для кислоты должны возможно лучше упаковываться с поглощающими и нереагирующими веществами. Некоторые минеральные кислоты, например азотная и соляная кислоты, реагируют друг с другом, выделяя пары, содержащие окисл азота и хлор, а серная кислота при соприкосновении с соляной кислотой вследствие теплоты, образующейся за счет реакции между серной кислотой и водой, в которой растворен хлористый водород, выделяет хлористый водород.

Таким образом, различные кислоты не должны храниться рядом друг с другом.

Само собой разумеется, что недопустим также и контакт между окисляющимися веществами и окислителями. Многие окислители представляют белые порошки (одни из них кристаллические, другие нет); просыпанные, они легко могут быть ошибочно приняты за сахар, муку, крахмал и т. д.

Окислители опасны при соприкосновении с соляной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотами; в этом случае происходит выделение хлора, брома и иода.

Кристаллические соли, обладающие свойствами окислителей (например перманганаты и хлораты), представляют опасность при хранении их в мешках, так как кристаллы проходят сквозь мешечную ткань и при трении приводят к самовозгоранию.

Лучшими контейнерами являются бочки, выложенные глянцевитой бумагой.

Помимо несчастных случаев, могущих произойти вследствие смешения «несовместимых» материалов, имеются еще опасности, возникающие вследствие поломки (или разбивания) контейнеров. В целях безопасности, к опасным товарам приливают жидкости, например воду к фосфору, углеводороды — к щелочным металлам. Значительные количества фосфора хранятся в надежных жестяных банках под водой, а натрий (или калий) в стальных бочках; малые количества их хранятся в толстых жестянках. Металлические полосы погружают в тяжелое минеральное масло. На небольших аптекарских складах, однако, можно встретить небольшие количества этих веществ, хранимые в стеклянных бутылках.

Неисправные контейнеры могут вызвать повышение опасности вследствие испарения, утечки и т. д. Негашеная известь иногда хранится в зданиях самого разнообразного типа, причем нередко здания эти далеко не защищают ее от непогоды. К веществам, представляющим опасность при такого же рода обстоятельствах, принадлежат и металлические порошки (выделение водорода), перекись натрия, едкий натр, карбиды, фосфиды и сульфиды. Влага может вызвать растворение таких солей, как нитраты, хлораты и т. д., и таким образом способствовать просачиванию их сквозь мешки.

Опасные нестойкие материалы зачастую являются или взрывчатыми, или способствующими взрыву. Опасности, возникающие при хранении взрывчатых веществ, должны быть хорошо известны, но и здесь следует отметить хранение малых количеств взрывчатых и полувзрывчатых материалов в самых разнообразных помещениях. Некоторые нитросоединения, нашедшие себе применение в производстве фармацевтических препаратов и красителей, становятся нестойкими при продолжительном хранении. При таких условиях может стать нестойким целлюлоид.

Некоторые взрывчатые нитросоединения, например пироксилин, пикриновая кислота (тринитрофенол), могут быть сделаны безопасными для хранения путем добавления воды примерно до половины их веса.

Действие тепла. Вещества, представляющие опасность при воздействии на них тепла, составляют обширный класс. Следует отметить такие воспламеняющиеся жидкости с очень низкой температурой кипения, как сероуглерод, эфир, ацетон и др. Помимо таких источников тепла, как паровые трубы, следует принимать во внимание и тепло, получаемое от нагревания солнцем металлических крыш.

Некоторые аммонийные соли разлагаются при низкой температуре. Карбонаты например расщепляются при 60°, образуя аммиак и угольную кислоту, опасные даже в отсутствии пожара, вследствие своей ядовитости.

Целлюлоид при температуре значительно ниже 100° выделяет пары камфары. Некоторые твердые углеводороды, в частности нафталин, обладают достаточно высоким давлением паров для образования горючих смесей с воздухом при сравнительно низких температурах. Очевидно, что для образования скоплений горючих и ядо-

витых смесей, атмосфера в складах должна оставаться спокойной в продолжение довольно длительного периода. Это тоже следует учесть для предотвращения скопления ядовитых газов и паров.

Такие ядовитые газы и пары могут выделяться или при температуре немного выше обычной, или же под действием тепла. Так, цианистые соединения (например, цианистые кальций, калий или натрий) под действием влаги и уголекислоты выделяют цианисто-водородную (синильную) кислоту; последняя, будучи слабой кислотой, вытеснена из своих солей действием уголекислоты.

Действие влаги. Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов под действием влаги выделяют сероводород.

Вещества растительного происхождения, хотя бы они были сухи или мертвы, выделяют уголекислоту. Если живые клеточки продолжают дышать, то газ может выделиться в количестве, достаточном для того, чтобы сделать атмосферу непригодной для дыхания. Несчастные случаи, имевшие место при входе в трюмы кораблей, перевозящих грузы фруктов, например яблок, обусловлены теми же причинами, как и в силосных башнях. Зелень и семена вообще выделяют газ, поэтому, прежде чем войти в места их хранения, следует принять меры предосторожности — провентилировать предварительно эти помещения.

Аммонийные соли при соприкосновении с негашеной известью или уголекислым калием или гидратом окиси калия или натрия или вообще каким-либо щелочным веществом будут выделять аммиак. Газ будет выделяться сильнее при воздействии тепла, но он довольно интенсивно выделяется и на холоду.

Соли хлорноватистой кислоты (гипохлориты) выделяют хлор при взаимодействии с разведенными кислотами и влагой, и уголекислоту.

Ядовитые пары. Некоторые невоспламеняющиеся органические жидкости, применяемые в качестве растворителей или для истребления насекомых (инсектисиды) и для других целей, выделяют пары высокой токсичности. Следует отметить галоидные производные, например тетрахлорэтан. Анилин — основное соединение, очень широко применяемое в производстве красителей и тонких химикатов, — является в высшей степени ядовитым; он может храниться в больших количествах. Анилин не так летуч, как упомянутые ранее соединения, и соответственно не так легко выделяет пары при обычной температуре, хотя бы его и было значительное количество.

Выше приведены только примеры, список же таких веществ может быть значительно длиннее.

Опасность самовозгорания была уже нами разобрана, и носители опасности в складском деле нам таким образом известны. Следует напомнить, что просочившиеся наружу высыхающие масла и т. п. очень опасны ввиду того, что мешки и ткани вообще, деревянные изделия, опилки и т. п., будучи пропитаны такими маслами, делаются склонными к самовозгоранию.

Складское дело в связи с пожаротушением

Опасности в складском деле, возрастающие в связи с пожаротушением, являются моментом, усиливающим вышесказанное, так как в случае разрушения потолков и стен материалы, даже соседство которых друг с другом опасно, могут притти в соприкосновение, хотя бы они и были ранее разделены. Поэтому в больших пакгаузах трудно устранить этот риск полностью. Вообще говоря, о предосторожностях на складах следует заметить, что «горизонтальная смежность» представляет наибольшую опасность (за исключением, конечно, тех случаев, когда «несовместимые» материалы в мешках или другой таре будут сложены друг на друга). С точки зрения пожаротушения должна приниматься во внимание огнестойкость (или ее отсутствие) стен и полов.

Угроза попадания в огонь опасных материалов, например солей хлорноватой кислоты, солей азотной и марганцевой кислот и т. д., не должна оставаться без внимания. Не только будет происходить выделение газов с энергией подобной взрыву, но и сами соли, входя массами в соприкосновение с горящими материалами, практически будут близки к взрыву или произведут взрыв. Как было упомянуто выше, концентрированные растворы солей представляют подобную же опасность.

К «несовместимым» веществам применимы те же замечания.

Суперфосфаты и азотнокислые соли (нитраты), которые могут иметься на одних и тех же заводах (заводы искусственных удобрений), смешиваясь (в особенности, если при этом подвергнутся действию тепла или влаги), будут выделять пары азотной кислоты, а в некоторых случаях — окислы азота.

Убытки в результате пожара и возможности спасения имущества

Вода почти всегда приносит повреждения несгоревшим материалам, которые могли бы уцелеть после пожара; почти ни при каких условиях хранения этого избежать нельзя. Тем не менее предусмотрительность в складском деле может снизить эти потери. Почти каждое вещество или материал, пропитанные водой, значительно падают в цене; если же эта вода к тому же содержит в себе какое-либо вещество в растворенном состоянии, то ценность пострадавших товаров может упасть практически до нуля.

Наиболее очевидно это в тех случаях, когда материалы, предназначенные для питания людей, пропитываются химикалиями или иными веществами. Пропитка ядовитыми веществами означает всегда крупный и непоправимый убыток. В некоторых случаях, когда товары помещены в хорошо отделенных друг от друга частях склада, можно путем химического анализа определить размеры загрязнения. Однако в случае большого загрязнения, а также в зависимости от природы и характера введенных химикалий, оказывается непрактичным спасать товары таким способом. В качестве примера можно

привести хотя бы хранение бакалеи под аптекарским складом, особенно, когда большинство товаров хранится в картонных коробках и ящиках, причем многие предметы смачиваются — некоторые чистой водой, а другие водой, содержащей растворы химикалий или аптекарских товаров.

С другой стороны, там, где возможности подобного рода загрязнений сильно ограничены, анализ может оказаться полезным.

При загрязнении пищевых продуктов веществами, дающими какой-либо привкус, этого оказывается достаточным, чтобы сделать товары малоценными.

Пищевые продукты, ставшие непригодными к употреблению для людей, могут пойти на корм животных, если, конечно, загрязнение произведено неядовитыми веществами.

Пожары в складах, содержащих сельскохозяйственные товары, зачастую вызывают понижение эффективности удобрений в результате вымывания водой питательных веществ из них. Нередко такие удобрения все же оказываются пригодными еще к употреблению. Удобрения, загрязненные следами или незначительными количествами солей калия, обыкновенной соли или сернокислого аммония, нет необходимости браковать, так как может оказаться возможным смешать этот материал со свежим продуктом. Это же справедливо и для суперфосфата, если, конечно, загрязнение незначительно.

Не следует, однако, забывать, что удобрения, при производстве которых применяется серная кислота, такие например как суперфосфаты, «растворенные кости» (суперфосфатное удобрение, полученное путем обработки костей серной кислотой) или сернокислый аммоний, могут содержать значительные количества мышьяка, а потому пищевые продукты, подмоченные водой, содержащей в растворе компоненты этих удобрений, могут быть загрязнены мышьяком. Определение наличия мышьяка, а также степени загрязнения им пищевых продуктов, является поэтому мудрой мерой предосторожности после пожара в складе, где были пищевые продукты и удобрения.

Многие растительные вещества способны нагреваться при смачивании их водой и благодаря этому становятся в большинстве случаев непригодными. Весьма полезно в этом случае раскрытие или россыпь таких материалов для просушки. Впрочем, это следует сделать и для того, чтобы избежать возможности возобновления пожара от самовозгорания.

Деревянные полы, в которые впиталась вода, содержащая растворенные в ней вещества, очень трудно очистить совершенно. После повторных чисток соль продолжает проступать на поверхности пола. Зачастую единственным средством является выскабливание их. Важность этого момента в связи с хранением пищевых продуктов очевидна.

Если растворенная соль выделяет ядовитые пары или ядовита сама по себе (например соли цианистой кислоты), то угроза, создаваемая пропиткой полов, увеличивается.

Очевидную опасность представляет также впитывание деревянными полами окислителей.

Текстиль и ткани могут также стать менее ценными в результате загрязнения растворенными солями, даже если и не будут попорчены водой, так как растворенные соли образуют пятна, трудно удаляемые; едва ли нужно упоминать о действии в этих случаях свободных кислот и щелочей.

Предосторожности, необходимые в складском хозяйстве

Полное изолирование материалов, способных к незаметной утечке или угрожающих неожиданно войти в соприкосновение друг с другом, — это самое лучшее средство. Обычно же принимаются следующие предосторожности:

1. Пищепродукты, независимо от того, предназначены ли они для питания людей или кормления животных, не должны храниться под аптекарскими товарами, химикалиями или растворимыми солями, щелочами, кислотами и т. д., ни вблизи опасных по своему отравляющему действию товаров (например соли цианистой кислоты), ни вблизи товаров, выделяющих пары с заметным запахом, так как пища легко может принять этот запах.

2. Опасные товары, например соли хлорноватой и хлорной кислот, соли азотной кислоты, бихроматы, перманганаты, перекиси и т. д., должны по возможности храниться в нижних этажах, отдельно от кислот и, конечно, отдельно от окисляющихся веществ.

3. Аммонийные соли не должны храниться под щелочами или вблизи их.

4. Упаковки, содержащие ядовитые вещества, не должны, по возможности, ставиться на деревянный пол.

5. Минеральные кислоты должны храниться в помещениях нижних этажей, которые должны быть, по возможности, непроницаемы; там же должны быть устроены стоки для кислот, разлившихся в случае утечки или разбития посуды. Различные кислоты, по возможности, не должны храниться вместе.

6. Корзины, содержащие бутылки с кислотой, в особенности серной и азотной, должны быть хорошо защищены инертным поглощающим материалом. Никогда не должны употребляться в качестве упаковочного материала для бутылей с кислотой ни солома, ни опилки, ни стружки, ни мел и т. д.

Щелочи не должны храниться в тех местах, где имеется возможность течи кислоты, так как хотя бы щелочи и хранились в прочных железных бочках, последние могут подвергнуться действию кислот. Интересно отметить, что при перевозке на корабле серная кислота может храниться на полу, покрытом слоем мелкого каменного угля. После погрузки бочки засыпаются каменным углем, и затем снова бочки кислоты и снова слой каменного угля и т. д. Если кислота и попадает на каменный уголь, последний не делается от этого склонным к самовозгоранию¹.

¹ См. меморандум, относящийся к перевозке опасных товаров и взрывчатых веществ на кораблях (Департамент торговли, 1931).

7. Известь, бочки, содержащие металлы в порошке, металлический калий и натрий, едкий натр, перекись натрия и другие вещества, соприкосновение которых с водой опасно, не должны никоим образом храниться там, где имеется хотя какая-либо опасность разрывов труб от мороза.

8. Летучие жидкости, концентрированные растворы аммиака, сжатые и охлажденные газы должны храниться в как можно более холодных местах.

9. В складах, содержащих вещества, склонные к выделению ядовитых газов, следует уделять должное внимание вентиляции.

10. Высыхающие масла, лаки, краски и т. п. не должны храниться вблизи тканей или поглощающих (впитывающих) горючих материалов, каковы например хлопок, джут и т. п., или опилок. Полы должны быть как можно меньше способны к впитыванию.

11. При наличии мешков, содержащих рыбную муку или изготовляемые из рыбы удобрения, необработанную шерсть и другие продукты, могущие содержать растительные или животные жиры, должны быть приняты меры к устройству достаточной вентиляции и не должно допускать слишком тесной укладки мешков и слишком многими слоями. Давление будет вызывать выжимание таких масел и впитывание их мешковиной. В этом отношении хранение в мешках опаснее, чем хранение в ларях.

12. Особо опасные соединения обычно находятся в металлических контейнерах — железных или стальных. В небольших аптекарских или химических складах они могут находиться в стеклянных бутылках. В виде основной предосторожности следует отметить принятие мер к размещению бутылей таким образом, чтобы не было возможностей к их опрокидыванию или падению на них тяжелых предметов.

«Несовместимые» вещества, там, где это возможно, должны храниться в совершенно изолированных зданиях, а химикалии всех сортов — в отдельных зданиях вдали от основных товаров. Этим путем не только бесконечно снижается опасность, но и облегчается наиболее правильное устройство спринклерных установок, так как температуры, допустимые для каждого рода зданий, будут более или менее постоянными.

Глава XXII

ПОЖАРОТУШЕНИЕ И ОГНЕСТОЙКОСТЬ

Пожаротушение. — Вода. Пар. Химические огнетушители. Огнестойкость. — Действие огнестойких веществ. Классификация огнестойких веществ. Огнестойкость дерева.}

Пожаротушение

При тушении пожара необходимо привести к концу реакции, обусловившие появление огня, т. е. экзотермические реакции окисления. Имеется два пути к этому.

Температура горящего вещества может быть снижена ниже точки воспламенения вещества; далее, может быть отрезан доступ воздуха, так что экзотермический процесс закончится. Для обычных горючих веществ эти два фактора означают тушение пожара. Если горящее вещество претерпевает экзотермическое разложение под действием тепла, то необходимо понизить температуру до температуры ниже той, при которой это разложение может происходить. Зачастую это трудно. Такие же меры необходимо принимать и в случае смесей окисляющих агентов с горючими веществами (например смесь азотно-кислых солей с материалом, содержащим углерод). Кроме того, для предотвращения новой вспышки пожара необходимо уничтожить условия, при которых медленное окисление может снова вызвать повышение температуры до точки воспламенения. Этот момент нужно иметь в виду, когда сгоревший или частично сгоревший материал распространяется так, что тепло быстро излучается и улетучивается.

В случае горения веществ, где все тепло получается от окисления вещества кислородом воздуха (как это бывает при горении большинства обычных горючих материалов), очевидно, что если полностью прекратить доступ воздуха на достаточно долгий промежуток времени, то огонь погаснет и температура вещества постепенно сравняется с атмосферной. Простейшим способом тушения огня, следовательно, будет задушение. Сбивание огня будет другим простым методом. В этом случае тушение будет достигаться охлаждением горючего до температуры ниже точки его воспламенения. Холодный и соответственно большой предмет приводится многократно в соприкосновение с горящим материалом; далее, горящая часть материала отделяется от его основной массы так, чтобы тепло, выделяемое горящим материалом, рассеивалось прежде, чем оно даст возможность температуре негорящей части материала повыситься до точки воспламенения; процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто

должное отделение. Очевидно, что такие способы тушения приемлемы лишь при пожарах небольших размеров, когда жар и площадь пожара позволяют делать это.

Вода

Такие простые способы применялись человечеством с очень давних времен. Скоро, однако, было замечено, что вода обладает огнетушащими свойствами.

Почему вода оказывается столь полезным агентом при тушении пожара? Что происходит при ее применении?

Прежде всего нужно отметить, что вода и ее пары негорючи.

Эффект бросания воды на горящий материал сводится к понижению температуры этого материала ниже точки воспламенения его.

Во-первых, она делает это благодаря проводимости (теплоотдаче). Теплоемкость воды больше теплоемкости других веществ, а следовательно вода, имея температуру более низкую, чем вещество, с которым она приходит в соприкосновение, на каждую свою весовую единицу отнимает от весовой единицы вещества большее количество тепла, чем какое-либо другое вещество. Так, удельная теплота углерода, накаливаемого до свечения, будет равна приблизительно половине удельной теплоты воды. Так как при тушении пожара вода направляется продолжительной струей на отдельную точку или предмет, их температура быстро падает от этого ниже точки воспламенения.

Во-вторых, температура воды низка по сравнению с температурой горящего тела; следовательно, часть брошенной воды испаряется. Количество теплоты, потребной для превращения воды при температуре кипения в пар той же температуры, приблизительно вшестеро больше потребного для повышения температуры воды от обычной до точки кипения. Поэтому охлаждающий эффект превращения воды в пар приблизительно всемерно больше охлаждения, получаемого доведением воды до температуры кипения.

Когда горевшее до этого времени вещество достаточно увлажняется водой, то во многих случаях показателем того, что оно доведено до температуры ниже точки воспламенения, будет то, что оно достигло температуры ниже температуры кипения воды. Тогда вода будет в тесном соприкосновении с частицами вещества и защитит их от дальнейшего окисления. Вода предотвращает также и повышение температуры, так как, испаряясь, уносит с собой тепло и, следовательно, поддерживает низкую температуру. Если же тепла будет достаточно (или мало воды), то вещество скоро высохнет и будет способно к дальнейшему окислению. Далее, температура окружающего материала достаточно высока для того, чтобы передать частично горящему материалу теплоту и сообщить ему температуру, необходимую для развития дальнейшего окисления, или если материал по своей природе таков, что медленное окисление постепенно повысит температуру до точки воспламенения, то процесс горения может снова возобновиться.

Может явиться мысль, что вода, примененная для тушения веществ растительного происхождения, например сена, может проник-

нута в непострадавшую от огня часть его и, действием отдачи тепла, как бы создать условия, благоприятные для самовозгорания. Для предотвращения этого загоревшиеся копны или стога должны быть разобраны и вскрыты.

Водяные пары, образующиеся из пущенной на горящий предмет воды, также действуют в известной степени как некое прикрытие, позволяющее отрезать доступ воздуха к нему. Первоначально это не даст большого эффекта, так как тяга будет уносить пары, если пожар не происходит в закрытом помещении. Но это будет иметь важное значение, когда пожар будет, что называется, «взят в руки». В это время такое же действие будет оказывать и углекислота, выделяемая горящим материалом; одновременно уменьшится и тяга.

Хотя все это имеет вспомогательное значение при тушении пожара, все же действие, оказываемое этими факторами, имеет относительно малое значение по сравнению с основным действием воды — охлаждением.

Пар

При тушении пожаров часто применяется пар, в особенности при пожарах в закрытых помещениях, например в корабельных трюмах, и там, где возможно дать большое давление пара. Пар действует, останавливая горение и отрезывая доступ воздуха, а также охлаждением, так как даже в среднем перегретый пар имеет температуру ниже, чем большинство горящих веществ. Давление, при котором пар подается к выпускному отверстию труб, вызывает устранение горячих газов по пути; если можно струю направить прямо на горящий предмет, то охлаждающее действие будет гораздо больше. Действие струи газа или пара имеет, однако, известные границы, за которыми она уже рассеивается.

Хорошее действие оказывает распыление воды паром, находящимся под давлением. Создается некоторое подобие тумана. В этом случае применяется 1 часть пара (под давлением в 16 атм.) на 17 частей воды.

Струи воды и пара оказывают на горящий предмет разбрасывающее действие и это, разбивая горящий предмет, оказывает вспомогательное действие при тушении.

Пар реагирует с раскаленным углем с образованием окиси углерода и водорода. Реакция эндотермическая и способствует охлаждению горящего материала. Известно, что в этих случаях возможен взрыв, так как окись углерода и водород при смешении дают взрывчатую смесь. Условия, при которых это может произойти, практически осуществляются не часто, хотя ряд примеров этого рода известен. Следует заметить, что реакция, произведенная взрывом смеси окиси углерода и водорода, возвращает некоторое количество тепла огню, который иначе должен был исчезнуть, если бы газы рассеялись, не сгорев. Общее количество теплоты, полученной в результате такой реакции, однако, не превосходит количества, взятого для образования водорода и окиси углерода.

Опасности, возникающие при применении воды и пара. Применение воды и пара для тушения пожара является источником определенных и в большинстве случаев неизбежных опасностей. Не считая действия на определенные химикалии, металлы (в особенности металлические порошки), карбиды и т. п., вода оказывает физическое действие на некоторые строительные материалы. Например, горячие стальные предметы мгновенно сжимаются под ударом струи воды, давая таким образом действие, обратное медленному расширению металла под действием тепла. По этой причине строение, поддерживаемое стальными колоннами, может разрушаться; при медленном же охлаждении этого можно избежать.

Некоторые строительные материалы, в особенности естественные породы, имеющие кристаллическое строение (например известняк), попав в такие условия, могут растрескаться и расщепиться вдоль грани кристалла или плоскости спайности. Такие материалы, не будучи хорошими проводниками тепла, могут оказаться примененными там (например, для лестничных клеток), где, с одной стороны, они будут подвергаться сырешному натиску огня, а с другой — охлаждающему действию воды. При этих условиях часто получаются сквозные трещины в материале на фут и более, создающие угрозу существованию здания и безопасности пожарного бойца.

Сухие вещества растительного происхождения, отсыревая, разбухают. Такие материалы, как джут, солома, сено и т. п., могут оказать очень большое давление на стены здания, уже ослабленные пожаром, часто вызывая полное разрушение.

Вода, благодаря своей растворяющей способности, может создать дополнительные трудности для пожарного бойца. Например, богатые кислородом соли могут быть вымыты из мешков или кулей на горящий материал. Крепкие растворы таких веществ, как азотнокислые аммоний или натрий, хлорноватокислый калий и т. п., почти так же опасны при соприкосновении с горящими материалами, как и твердые вещества.

Две жидкости (например, серная кислота и раствор серноватистокислого натрия) при соприкосновении могут образовать удушливые газы. Кроме того, жидкости могут дать резкую или взрывную реакцию. Примером может служить смесь серной кислоты с раствором хлорноватокислого калия.

Горящие масла обычно всплывают на поверхность воды; спирт, обычно смешивающийся с водой, будет, при горении, плавать на ее поверхности. Смесь спирта и воды, при известной пропорции воды, также будет гореть.

Представляет интерес взрыв, происшедший при применении воды для тушения пожара, возникшего при перевозке на паровом возке пустых, но не промытых мешков из-под чилийской селитры. Мешки загорелись (возможно от искры двигателя или какого-либо иного источника) и горели короткий промежуток времени, пока не прибыла пожарная команда, которая стала направлять водяную струю из рукава на горящие мешки. Едва они приступили к этому, как произошел резкий взрыв материала, раскидавший горящее содержимое

повозки. Причина этого необычайного явления не может быть вскрыта в точности; возможно, что некоторые мешки содержали значительно больше азотных солей, чем другие, а вода, вымывая или выбивая их силой струи на раскаленный уголь, вызвала взрыв.

Хотя вода, вследствие легкости ее применения, является пока важнейшим средством пожаротушения, не всегда, однако, можно получить ее в достаточных количествах и не всегда также под рукой оказываются и водопроводные магистрали. Важность тушения пожара в зародышевой его стадии давно стала очевидной. Употребление ведер с водой для пожаротушения имеет ограниченное приложение. Поэтому созданы другие средства пожаротушения.

Химические огнетушители

Огнетушители всевозможных типов действуют путем охлаждения или «сбивания», или путем заглушения огня посредством твердых, жидких или газообразных посредников.

Действие огнетушителей может быть основано на:

- 1) заглушении твердым веществом;
- 2) образовании «покрывала» из тяжелого, негорючего и неподдерживающего горения пара;
- 3) охлаждающем свойстве струи воды или другой жидкости, пущенной в огонь, и охлаждающем и «сбивающем» действии, достигаемом в результате этого.

Во многих огнетушителях эти действия комбинированы.

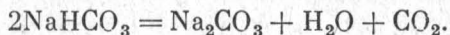
Типы огнетушителей. Что касается типов огнетушителей, то они могут быть разделены на:

- 1) «сухие порошковые» огнетушители;
- 2) огнетушители, производящие действие образованием газа (обычно углекислоты), в свою очередь могущие быть подразделенными на: а) содокислотные типы, б) пенные типы, в) типы, в которых газ (зачастую жидкая углекислота) содержится под давлением в цилиндрах или контейнерах, при выпуске которого получается или сам газ, или вода, или другая жидкость;

- 3) огнетушители, в которых в качестве огнегасительного средства применяется органическая жидкость, обычно галоидное соединение углеводорода.

Сухие порошковые огнетушители. В огнетушителях этого типа содержимое, имеющее форму сухого порошка, выбрасывается или резко выталкивается на горящий материал. Действующим ингредиентом обычно является бикарбонат натрия, который смешивается с инертным материалом, обычно песком, мелом или сухой глиной. Процент бикарбоната натрия колеблется от 45 до свыше 90 при различных составах. Назначение инертного порошка — предохранять бикарбонат от комкования, в результате поглощения влаги.

Бикарбонат натрия, нагреваясь, расщепляется на углекислый натрий, воду и углекислоту:



Хотя в данном случае и выделяется углекислота, однако несомненно, что огнетушительное действие сухого порошкового огнетушителя почти целиком обусловлено глушащим действием твердого вещества. Конечно, некоторое охлаждающее действие получается и в результате отдачи некоторого количества теплоты от горящего предмета холодному порошку, некоторое же количество тепла уходит на разложение бикарбоната. Получающийся углекислый натрий оказывается стойким в отношении тепла и лишь немного разлагается при температуре красного каления. Действительное покрытие выделенными газами не может быть велико, так как из 1 фунта бикарбоната натрия выделяется только около 4,5 фт³ водяных паров и углекислоты. Исключая случаи применения в закрытых помещениях, они улетают прочь.

В огнетушителях применяются и другие вещества и соединения, не выделяющие газов. Хорошо, например, применять дробленую пробку, пропитанную раствором кремнекислого натрия.

Полезность сухих порошковых огнетушителей, очевидно, ограничивается теми случаями, когда оператор может подойти достаточно близко к огню, чтобы бросить туда порошок в количестве, достаточном для покрытия горящего вещества слоем соответствующей толщины. Полезной стороной работы сухих порошковых огнетушителей является то, что они не причиняют ущерба брызгами, что очень важно, если поблизости имеются, например, предметы искусства и т. д. В некоторых, недавно введенных, огнетушителях порошок выбрасывается из патрона углекислотой, находящейся под давлением.

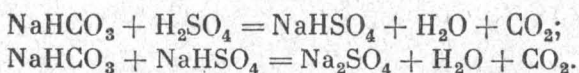
Сухие порошковые огнетушители могут применяться на пожарах, где имеются воспламеняющиеся жидкости. Сухой порошок, брошенный на горящую жидкость, действует как поглотитель, предотвращая дальнейшее распространение огня и тем самым облегчая атаку жидкими огнетушителями.

Со до - кис л о т н ы е о г н е т у ш и т е л и. Углекислота — один из наиболее легко изготавливаемых газов. Огнетушители с применением углекислоты были одними из первых, вошедших в употребление; они и до сих пор являются одними из важнейших и наиболее широко применяемых.

Углекислота легко получается в результате действия кислоты на углекислые или двууглекислые соли. Так как, естественно, наиболее удобным является применение растворов солей, то обычно берутся соли натрия, ввиду их легкой растворимости и дешевизны. Углекислота обладает, кроме того, ценными свойствами: или почти совсем не ядовита или ядовита лишь в незначительной степени, не вызывает коррозии и не имеет удушливого запаха.

Кислота, обычно серная, содержится в стеклянном или свинцовом сосуде, разбиваемом или протыкаемом ударом стержня, или открываемом отпадающей пробкой или крышкой; в этом случае огнетушитель приводится в действие опрокидыванием.

Щелочный раствор, содержащийся в корпусе огнетушителя, представляет обычно раствор бикарбоната натрия (двууглекислого натрия). При смешивании растворов происходят следующие реакции:



Вначале получается нестойкая угольная кислота (H_2CO_3), немедленно же распадающаяся на воду и углекислоту.

Теоретически такие именно реакции должны протекать, но на практике некоторое количество бикарбоната выбрасывается неразложившимся, прежде чем произойдет полное смешение содержимого, так как давление начинает развиваться с момента смешивания. Следовательно, в этих огнетушителях имеется избыток бикарбоната, т. е. более чем следует для нейтрализации всей кислоты, для полного уничтожения возможности выбрасывания кислотного раствора с последней частью содержимого, чтобы таким образом снизить коррозийное и разрушающее действие на ткани и т. п., свести последнее до неустраняемого минимума. Все это необходимо, чтобы кислотный заряд был способен образовать нужное количество углекислоты, чтобы выбросить содержимое огнетушителя с достаточным давлением.

Нормальный заряд должен состоять приблизительно из $1\frac{1}{2}$ фунтов (680,4 г) бикарбоната на 2 галлона (7,57 л) воды и около 7 унций (217,75 г) серной кислоты. Иногда применяется несколько меньший заряд кислоты.

Огнегасительное действие содо-кислотного огнетушителя обусловлено охлаждающим действием струи жидкости и силой, с которой она ударяет по горящему материалу. Углекислота, выделяемая жидкостью, после того как вся жидкость выброшена, хотя и может дать некоторое незначительное огнегасительное действие (при применении в закрытом помещении), все же основное назначение ее не в этом, а в том, чтобы выбросить жидкое содержимое огнетушителя. Благодаря неядовитой природе выбрасываемого газа такие огнетушители широко применяются в закрытых помещениях, жилых домах и т. п.

Для выбрасывания жидкостей предлагались и другие газы. Например, если бикарбонат заменить бисульфитом, будет выделяться двуокись серы. Так как этот газ гораздо более растворим, чем углекислота, то для заряда огнетушителя требуется гораздо больше реагирующих составных частей. Ввиду удушающего свойства двуокиси серы, необходимо, чтобы вместе с жидкостью выбрасывалось минимальное количество газа.

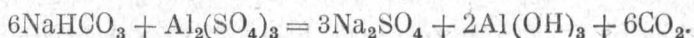
Предлагалось применение водорода.

То обстоятельство, что даже такой горючий газ, как водород, может быть использован в качестве движущей силы, ясно показывает, что в этих аппаратах в качестве огнегасительного средства действует жидкость. Очевидно, что водород выбрасывается в слишком небольших количествах для того, чтобы поддержать горение.

Пенные огнетушители. Очевидно, что, если вокруг горящего материала создать сплошную атмосферу негорючего и не поддерживающего горение газа, то горение прекратится. Затруднения в этом отношении, помимо тех случаев, когда пожар происходит в закрытом помещении, возникают из-за того, что газовая оболочка

будет улетать под действием тяги тотчас же после своего образования. Для устранения этой трудности выпускаются огнетушители «пенного» типа. Хорошо известно, что если определенные вещества будут растворены в воде и сквозь раствор будет пропущен газ, то образовавшиеся при этом пузырьки не будут лопаться, а соберутся на поверхности жидкости под действием поверхностного натяжения раствора. Наиболее известный пример такого рода вещества — мыло; мыльная пена, образовавшаяся в результате вспенивания жидкости воздухом, представляет простое скопление мелких пузырьков.

В качестве газа, получаемого в огнетушителях пенного типа, применяется углекислота. Применяются и более сильные пенообразующие вещества, чем мыло. Наиболее распространенным веществом является экстракт из лакричного корня. Помимо пенообразующего вещества, необходимо применять и «стабилизатор» — для сообщения пузырькам надлежащей тягучести и вязкости. Стабилизирующим веществом может служить гидроокись алюминия. На практике гидроокись алюминия и углекислота получаются одновременно — взаимодействием растворов сернокислого алюминия и бикарбоната натрия. Осадок получается в виде студенистой массы, и под его действием пузырьки становятся вязкими и стойкими. Сернокислый алюминий реагирует с бикарбонатом, образуя гидроокись алюминия и сернокислый натрий и выделяя свободную углекислоту:



Пенообразующий агент растворяется в растворе бикарбоната. Пенообразование может быть использовано различными путями. Раствор бикарбоната может содержаться в одном баке, раствор сернокислого алюминия — в другом. Растворы могут подкачиваться по трубам к общему соплу, откуда и выпускаются в виде пены.

В других системах ингредиенты содержатся в виде сухих порошков и помещаются в смесительную камеру на линии рукавов, которая подает к этой точке чистую воду. Эта система имеет то преимущество, что при соответствующем содержании и достаточной подаче порошка подача пены может поддерживаться в нужных размерах.

Для защиты площадок с нефтяными резервуарами растворы держатся готовыми в больших баках или цистернах, откуда по системе магистралей и подаются в нужный пункт площадки. Трубка из каждого резервуара с раствором подходит к верху резервуара с нефтью, где расположена смесительная камера, так что при открытии расходных клапанов верх резервуара может быть залит пеной.

Когда растворы CO_2 держатся в больших резервуарах, их необходимо предохранять от замерзания, так как, хотя точка замерзания раствора и ниже, чем для воды, все же в холодном климате она может быть достигнута. Для кислотных ингредиентов это может быть достигнуто посредством паровых смесителей, но в случае раствора бикарбоната может возникнуть столь высокое повышение температуры, что бикарбонат начнет разлагаться, выделяя углекислоту. Поэтому циркуляция теплой воды должна быть соответственно рассчитана;

Температура воды и скорость циркуляции должны быть таковы, чтобы температура раствора бикарбоната держалась постоянно ниже температуры разложения.

Для перекачки должна быть устроена силовая установка, а насосы должны быть устроены из металлов, способных противостоять корродирующему действию раствора. Соответствующее приспособление для труб и клапанов даст возможность промывать после использования насосы и т. п. водой.

В тропических странах необходимо предусмотреть вентиляцию резервуаров и периодически производить химические испытания раствора бикарбоната.

Каковы бы ни были средства, которыми подается пена, она тушит огонь, образуя на нем покрывало и отрезая воздух.

Когда пена только что подана (скажем, при нефтяных пожарах), теплота огня достаточна, чтобы расширить газ в пузырьках и повредить их. Освободившийся газ оказывает некоторое гасящее действие и вызывает некоторое падение температуры, тем самым уменьшая степень испарения несгоревшей нефти, что в свою очередь вызывает уменьшение размеров пламени.

По мере того как пена все более и более льется в огонь, огнегасительное действие пены постепенно преодолевает расширяющее и разрывающее действие теплоты, верхние слои пены защищаются от непосредственного действия теплоты частично разрушенными слоями пены, находящимися внизу. Над поверхностью нефти собирается совершенно неразрушенный новый слой пены, и горение прекращается из-за отсутствия воздуха.

Пена очень плохой проводник тепла, что видно из ее строения — небольшие пузырьки газа, разделенные тонкой пленкой жидкости. Благодаря этому пена оправдывает свое назначение; лучшим доказательством ее эффективности может служить применение в пожаротушении. Самые верхние слои пены, по окончании тушения, будут иметь температуру лишь немного выше атмосферной.

Пенные огнетушители, помимо применения их в общих случаях, особенно ценны при тушении нефтяных пожаров.

Ценным свойством некоторых сортов пены является их способность удерживаться на вертикальных поверхностях.

Объем производимой пены обычно равняется восьмикратному объему растворов.

Помимо и в дополнение к большим установкам применяются и переносные огнетушители емкостью в 2 галлона (примерно 7,5 л) и более; мелкие огнетушители приводятся в действие опрокидыванием их — смешение растворов происходит в результате выпадения пробки.

Высокая стоимость пенообразующих ингредиентов побудила искать что-либо заменяющее их. Предложены были и получили довольно широкое применение клей, глюкоза и патока.

Вязкость пузырьков может быть увеличена добавлением хлорного железа к сернисто-кислотному алюминию; при применении его добавляют некоторое количество углекислого натрия к бикарбонату, так как по-

следний оказывается недостаточным для осаждения гидроокиси железа.

Углекислота (инертные газы). В настоящее время в огнетушителях широко применяется углекислота. Она хранится в стальных баллонах в жидком состоянии. Давление паров жидкой углекислоты достигает при обыкновенной температуре приблизительно 50 атм. Поэтому газ выпускается под высоким давлением. Из баллона может быть выброшена жидкость или газ. При внезапном выбрасывании ее в виде струи получается такое понижение температуры, что образуется подобие тумана (из твердых частиц углекислоты). Это дает охлаждающее действие, которое помогает действию инертного газа в тушении пожара, а если твердое вещество оседает на горящую поверхность, охлаждающее действие, вследствие летучести вещества, будет еще сильнее.

Объем жидкой углекислоты по отношению к объему того же газа при атмосферном давлении будет составлять около одной пятисотой ($\frac{1}{500}$). Цилиндры, впрочем, не наполняются жидкостью доверху, так как расширение газа при повышении температуры происходит очень быстро (см. «Углекислота»).

Газ, будучи выпущен в атмосферу, тушит пламя, главным образом разбавляя воздух. Как было сказано, имеется предельная температура, которая может быть достигнута в пламени. Инертный газ понижает эту температуру, так как часть тепла, образующегося при соединении кислорода воздуха с горючим газом или горючими парами, расходуется именно на нагревание газа. Впуск инертного газа в атмосферу понижает также и число частиц кислорода, могущих войти в соприкосновение с горючим в данный промежуток времени. Теплоемкость (удельная теплота) воздуха не намного отлична от теплоемкости углекислоты (при равных в весовом отношении количествах их), но так как плотность углекислоты относится к плотности воздуха, как 22 к немного более 14, то и теплоемкость ее при данном объеме больше, а следовательно огнегасительные свойства также больше. Так как углекислота является продуктом горения всех углеродсодержащих веществ (т. е. горючих веществ всех обыкновенных пожаров), то выпуском газа в атмосферу, в которой горят эти вещества, создают условия, способствующие гашению огня. Это действие наиболее четко проявляется при высоких температурах; при низких же температурах эффект в известной мере зависит от природы горючего или других условий.

Количество углекислоты, которое необходимо выпустить в атмосферу для тушения пламени, колеблется в зависимости от природы горючего. Для водорода с его относительно холодным пламенем и сравнительно малым количеством воздуха, потребного для полного горения, углекислоты нужно не менее 58%. Углеводороды требуют от 15—20%. Чтобы потушить обыкновенный пожар в закрытом помещении, необходимо обеспечить количество углекислоты, достаточное для создания атмосферы, содержащей от 30—35% газа.

Чем ниже температура воспламенения горючего, тем больший процент углекислоты должен быть добавлен к атмосфере, чтобы вы-

звать тушение. Возможно, что углекислота найдет наиболее ценное применение при тушении пожаров в закрытых помещениях, в особенности в таких местах, как силовые станции¹, корабельные трюмы и т. д.

Полезно применять ее и для защиты против пожаров на химических заводах, где протекают опасные процессы. В случае тонких химикалий, которые зачастую очень ценны, она может оказаться еще более полезной при спасении, если химикалии (как это бывает в большинстве случаев) не относятся к разряду реагирующих с газом, так как углекислота после тушения не оставляет никаких осадков.

Щелочные и щелочноземельные металлы будут гореть в углекислоте, так как температура пламени оказывается достаточной для разложения газа:



Поэтому углекислота не может применяться для тушения горящего магния, натрия или других металлов этих групп.

Жидкая углекислота применялась также при тушении пожара в шахтах². Газ пускался на пораженную площадь, предварительно отделенную кирпичными стенками от остальной части шахты. Углекислота предотвращает доступ воздуха, вызывая заглушение пожара [предотвращая поступление воздуха в объеме, эквивалентном 1 фунту углекислоты, т. е. предотвращая образование 600 B. Th. U. (151,2 б. калорий)].

Сжатая, или жидкая, углекислота применяется для выбрасывания струи чистой воды. Углекислота выбрасывается соответствующими средствами из патрона, и получаемое таким образом давление заставляет вылетать наружу струю воды. Чистая вода имеет то преимущество, что она не вызывает такой коррозии, а следовательно, менее разрушительно действует, чем химические растворы. Ее недостаток, — неспособность противостоять морозу. Там, где огнегасители подвергаются действию мороза, вода замещается раствором солей, чаще всего хлористого кальция.

А з о т. Предлагалось для тушения огня употреблять и азот. Однако главным недостатком применения азота является необходимость хранения его в жидком виде вследствие низкой критической температуры его. [Цилиндр газа емкостью ок. 1 фт.³ (0,0283 м³) сжатого до 120 атм., содержит не менее 10 фн. (ок. 4,5 кг) азота]. Кроме того, азот обладает более низкой теплоемкостью, чем равный ему объем углекислоты. Однако он более инертен, чем последняя, но при высокой температуре азот соединяется с магнием и щелочными металлами (хотя, пожалуй, большинство пожаров в местах, где находятся эти металлы, может быть потушено азотом). Углекислота в данном случае оказывается бесполезной, так как эти металлы свободно горят в ней³.

¹ H. H. Carter, Report, 46 (1929).

² C. L. Jones, Chemistry and Industry, II, 129 (1924).

³ A. M. Cameron, Report, 1931 (доклад в Институте пожарных инженеров).

которые негорючи и не претерпевают изменений при температурах, обычно развиваемых огнем.

Термин «огнестойкий» может относиться и к материалам (например тканям), которые в результате обработки не горят или же, если и горят, то огонь не распространяется дальше очень небольшой площадки.

Такое применение термина в действительности неправильно. Некоторые органические вещества, подвергаясь действию тепла например, разлагаются. Правильнее будет говорить «огнестойкий». В результате придания такой «огнестойкости» материалы, обработанные огнестойким составом, не будут ни гореть, приходя в соприкосновение с огнем, ни распространять пламя в случае загорания на короткое мгновение.

Главное применение огнестойкие составы, часто называемые «антипиренами», находят при обработке плащей и тканей домашнего обихода (для защиты людей), а также при обработке тканей, применяемых в таких местах, где может возникнуть опасность пожара, например в театрах и т. д.

Огнестойкое вещество применяется обычно в виде раствора; предмет обрабатывается или путем опрыскивания, или путем погружения.

Способ действия огнестойкого вещества. Волокна ткани окружают слоем или плотной массой частиц огнестойкого материала. Применяемое в виде раствора вещество тесно связывается с волокнами, растворитель при этом испаряется. Благодаря столь тесному контакту волокна ткани не могут войти в соприкосновение с кислородом воздуха.

Раствор, помимо того, что он смачивает наружные части ткани, вытесняет еще воздух из внутренних заполненных воздушных пространств, так что после испарения твердое вещество входит в соприкосновение с внутренними поверхностями ткани и до некоторой степени вытесняет воздух.

Некоторые из употребляемых веществ, например соли аммония и бикарбонаты, при нагревании выделяют пары, не горючие и не поддерживающие горения. Благодаря этому приостанавливается распространение пламени. Некоторые антипирены при высыхании выделяют газы, вытесняющие воздух из внутренних пространств и пор ткани.

Некоторые огнестойкие вещества плавятся при нагревании, и расплавленные соли защищают волокна от окисления.

Огнестойкие вещества не предотвращают обугливания органических веществ, если жар действует на последние в течение сравнительно долгого периода. Необработанная ткань при соприкосновении с пламенем загорится прежде, чем наступит обугливание. Такое воспламенение опасно, и оно то и предотвращается огнестойким составом.

Если в результате кратковременного загорания в одном каком-либо месте оно бы и нагрелось сильно, то это не представило бы серьезной опасности, так как благодаря огнестойкости ткани

огонь не смог бы далее распространиться, а предотвращая распространение огня по ткани, можно добиться того, что материал не обуглится.

Если обработанная ткань подвергнется значительному нагреванию в течение времени, достаточного для обугливания, то огнестойкое вещество нередко предохраняет обугленное уже место от накаливания, мешая доступу воздуха.

Классификация огнестойких веществ

Число применяемых или предлагаемых от времени до времени огнестойких веществ очень велико.

Вещества, действительно огнестойкие в различной степени, могут быть разделены на:

1. Соли, содержащие связанный кислород, которые не отдают свой кислород, а следовательно и не могут считаться окислителями.

К числу их можно отнести: вольфраматокислые соли (в особенности вольфраматокислый натрий), соли борной, серной, фосфорной и кремневой кислот, соли угольной кислоты, бикарбонаты и др.

2. Галоидные соединения, например фтористый и бромистый натрий.

3. Соединения некоторых тяжелых металлов, в частности сурьмы, висмута и олова.

4. Алюминиевые или цинковые соли.

5. Два и более растворов, которые при смешении отлагают осадки на обрабатываемых тканях.

6. Вещества, которые при нагревании создают атмосферу, не поддерживающую горения. В числе их: соли аммония, соли сернистой кислоты, бикарбонаты и некоторые галоидные производные органических веществ, при нагревании выделяющие тяжелые пары (подобно четыреххлористому углероду).

Богатые кислородом соли, упомянутые в п. 1, можно считать обладающими большой кроющей способностью, т. е. сравнительно малое количество вещества дает более или менее эффективную защиту, равномерно ложась по всей ткани и тесно с ней соприкасаясь. Сиблей¹, например, нашел, что хлопчатобумажная ткань, пропитанная слабым 3,5%-ным раствором вольфраматокислого натрия, оказывается столь же хорошо защищенной, как и покрытая раствором большей крепости.

Вольфраматокислый натрий. Вольфраматокислый натрий — натриевая соль вольфраматокислоты — применяется чаще, чем другие огнестойкие соли. Являясь соединением тяжелого металла вольфрама, она попадает в классы 1 и 3. Непосредственно за ней по своему распространению стоят, пожалуй, соли борной и фосфорной кислот. Дешевый огнестойкий раствор, широко

¹ R. L. Sibley, Journ. Ind. Eng. Chem. XIII, 676 (1921).

применяемый для обработки театральных декораций, имеет следующий состав¹.

Фосфорнокислый аммоний	1 фунт (около 450 г)
Хлористый аммоний . . .	2 фунта (около 900 г)
В о д а	1 $\frac{1}{2}$ галлона (около 9 л)

Бромистые соединения. Применяются бромистые и фтористые соединения щелочных металлов и аммонийные соли. Производство бромистых соединений обходится значительно дороже производства хлористых соединений, но первые обладают более эффективными огнеупорными свойствами. Обугленные материалы, содержащие бромистый калий, плохо поддаются горению благодаря плавлению солей и образованию защитного покрова.

Соединения тяжелых металлов. Применяются различные соединения тяжелых металлов — сурьмы, висмута и олова. Олово применяется в виде соли оловянной кислоты (например натревой соли оловянной кислоты), приготовляемой путем сплавления окисла олова (SnO_2) с едким натром. Соль эта богата кислородом. Соли сурьмы и висмута могут применяться в виде растворов. Для растворения солей сурьмы и висмута (например треххлористой сурьмы) в органических растворителях применяют четыреххлористый углерод или хлороформ. При их гидролизе (посредством пара) соли разлагаются и остаются нерастворимые окислы.

Главными солями алюминия, имеющими применение, являются сернокислый алюминий и квасцы, хотя некоторое распространение имеет применение хлористого алюминия. Из цинковых солей хлористый и сернокислый цинк наиболее часто применяются.

При периодической мойке защитное вещество, если оно растворимо, постепенно смывается. Некоторые вещества, однако, крепче удерживаются тканями, так что последние оказываются защищенными дольше, чем можно было бы предполагать. Все же обработанные такими составами ткани постепенно теряют свою невоспламеняемость, и чтобы восстановить ее, необходимо повторить обработку ткани.

Нерастворимые огнеупорные вещества. Чтобы избежать этих трудностей, предлагались различные нерастворимые вещества. Последние могут быть осажены погружением ткани сначала в раствор растворимых солей, а затем в другой — и в результате двойного разложения получится нерастворимый осадок. Число этих веществ велико — соли борной, вольфрамовой и фосфорной кислот, гидроокиси тяжелых металлов, а также железа, алюминия и цинка (чтобы не называть много) нерастворимы в воде. Поэтому часто возможно получить соединение, обладающее свойствами антипирена благодаря наличию в нем металлического и кислотного радикалов.

¹ J. Neaves (частное сообщение).

О к и с ь а л ю м и н и я также применяется в качестве огне-непроницаемого соединения. Ткань может быть сначала обработана раствором квасцов или сернокислого алюминия, а затем аммиаком или алюминатом натрия (приготовленным путем кипячения окиси алюминия с едким натром). В последнем случае углекислота может оказаться осаждающим агентом или под давлением или при кипячении ткани в растворе легко разлагающегося бикарбоната.

О г н е н е п р о н и ц а е м о с т ь д е р е в а. Иногда дерево делают огнеупрочным. Это более трудная операция, чем обработка тканей. Нередко такая обработка дерева вызывается желанием, например, придать возможную огнеупрочность полам. Дерево необходимо совершенно высушить, иначе защитный раствор не будет проникать в него. Огнеупрочные растворы иногда вгоняются в дерево под давлением; дерево помещается в закрытый сосуд с раствором, а к поверхности жидкости прилагают давление.

По своей природе эти огнеупрочные средства аналогичны применяемым при обработке тканей. Здесь находит себе применение цинковая соль борной кислоты. Дерево пропитывается раствором буры, затем сушится и пропитывается раствором хлористого цинка и снова сушится.

В настоящее время деревянные части строений иногда защищаются слоем огнеупрочной краски; в качестве составных частей которой зачастую входят соли кремневой кислоты, магнезиальный цемент (хлорокись магния), трудноокисляемые металлические сплавы и т. п.



