

614.841.1
К68

А. Я. КОРОЛЬЧЕНКО

**ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ
И ВЗРЫВА**



Москва
Издательство «ПОЖНАУКА»
2007

УДК 614.841.6
ББК 38.96

Корольченко А.Я.

Процессы горения и взрыва. – М.: Пожнаука, 2007. – 266 с., ил.

ISBN 978-5-91444-001-2

Книга написана применительно к действующей программе по дисциплине «Теория горения и взрыва» для высших учебных заведений. В ней изложены основные разделы современной теории горения: химические и тепло-массообменные процессы при горении, механизм превращения исходных веществ в продукты горения, условия возникновения горения, процессы распространения пламени по газовым смесям, аэрозолям, твердым веществам, условия прекращения горения.

В книге рассмотрены характеристики горения и параметры пожаровзрывоопасности газов, жидкостей, пылей и твердых материалов. Материал книги иллюстрируется справочными данными, графиками и примерами. Показана тесная связь теории горения с прикладными науками о безопасности технологических процессов и строительных объектов.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов технических вузов и может служить полезным пособием для научных и инженерно-технических работников сферы обеспечения пожаровзрывобезопасности различных объектов, а также для преподавателей теории горения и смежных с нею дисциплин.

ISBN 978-5-91444-001-2

© Корольченко А.Я.
© Пожнаука, 2007

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Основные понятия теории горения	8
1.1. Основные явления при горении	8
1.2. Гомогенное, гетерогенное и диффузионное горение.....	12
1.3. Горение в движущемся газе.....	15
1.4. Турбулентное горение.....	16
1.5. Особенности горения взрывчатых веществ	18
1.6. Термодинамика сгорания углеводородовоздушных смесей	19
Глава 2. Химические процессы при горении.....	30
2.1. Цепные реакции.....	30
Зарождение цепей	33
Продолжение цепей	34
Обрыв цепей	37
2.2. Химические процессы при горении водорода	39
2.3. Химические реакции при горении оксида углерода	40
2.4. Горение углеводородов.....	43
2.5. Горение углерода.....	45
Глава 3. Возникновение процессов горения	48
3.1. Самовоспламенение. Стационарная теория.....	48
3.2. Зажигание	53
3.3. Самовозгорание	59
Тепловое самовозгорание	64
Химическое самовозгорание	66
Микробиологическое самовозгорание.....	67
Математическая модель процесса самовозгорания насыпи растительного материала	68
Приближенное решение задачи самовозгорания дисперсных материалов для реакции порядка η	75

Глава 4. Развитие горения	83
4.1. Распространение пламени по газам.....	83
Дефлаграционное горение.....	83
Детонация.....	88
Переход дефлаграционного горения в детонацию.....	91
Расчет параметров детонационных волн в смесях водород-кислород-инертный газ.....	93
4.2. Горение парогазовых смесей при повышенных температурах и давлениях.....	102
4.3. Взрывы пылей.....	103
Влияние относительного движения фаз взрывзвеси на распространение пламени.....	103
Гидродинамический анализ горения аэрозолей.....	112
Фазодинамический режим распространения пламени по аэродисперсной системе.....	122
4.4. Диффузионное горение жидкостей.....	127
Механизм горения.....	127
Форма и размеры пламени.....	130
Прогрев жидкости при горении.....	131
Влияние диаметра сосуда на скорость выгорания.....	132
Влияние концентрации кислорода на скорость выгорания.....	133
4.5. Горение твердых материалов.....	134
Механизм горения.....	134
Процессы тления в пенопластах.....	141
4.6. Горение дисперсных веществ в слое.....	145
Глава 5. Прекращение горения	154
5.1. Условия потухания пламени.....	154
5.2. Флегматизация.....	157
Флегматизация газовых смесей.....	157
Флегматизация пылевоздушных смесей инертными разбавителями.....	159
Флегматизация пылевоздушных смесей инертными частицами.....	162
5.3. Ингибирование.....	163

Глава 6. Характеристики горения газов	168
6.1. Температура самовоспламенения	168
6.2. Энергия зажигания	173
6.3. Концентрационные пределы распространения пламени	177
6.4. Нормальная скорость горения	187
6.5. Флегматизирующие концентрации инертных разбавителей ...	190
6.6. Давление взрыва	196
Глава 7. Характеристики горения жидкостей.....	201
7.1. Температура вспышки.....	203
7.2. Температура воспламенения	210
7.3. Температура самовоспламенения	212
7.4. Температурные пределы распространения пламени.....	215
7.5. Скорость выгорания	224
Глава 8. Характеристики горения аэрогелей и аэрозолей	229
8.1. Показатели пожаровзрывоопасности аэрозолей	230
8.2. Факторы, влияющие на опасность аэрозолей	233
Дисперсный состав твердой фазы	234
Теплота сгорания	237
Температура и давление	239
Влагосодержание частиц и воздуха	241
Состав твердой фазы аэрозоля	245
Газообразные флегматизаторы	249
8.3. Гибридные смеси	252
8.4. Показатели пожарной опасности аэрогелей	257
Литература	265

Предисловие

Данный курс процессов горения и взрыва предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Пожарная безопасность» строительных и политехнических вузов. Он основан на лекциях, которые читаются для студентов Московского государственного строительного университета, и включает основные разделы теории горения: возникновение горения, его развитие и прекращение.

Процессы горения широко используются в различных сферах: в двигателях внутреннего сгорания, на тепловых электростанциях, в военном деле (горение порохов, ракетного топлива). Подобные процессы реализуются на пожарах.

Имея общую физико-химическую основу, процессы горения в перечисленных областях характеризуются рядом особенностей, обусловленных условиями их протекания, масштабами и др. факторами.

В данной книге излагаются теоретические основы процессов горения, протекающих на пожарах. Знание этих основ необходимо для успешного освоения студентами общепрофессиональных и специальных дисциплин: огнестойкость строительных конструкций, взрывоустойчивость зданий, пожарная безопасность электроустановок, здания, сооружения и их устойчивость при пожаре, пожарная безопасность технологических процессов, производственная и пожарная автоматика, прогнозирование опасных факторов пожара.

При подготовке учебника использованы труды отечественных ученых в области теории горения: акад. Н. Н. Семенова, акад. Я. Б. Зельдовича, акад. Д. А. Франк-Каменецкого, акад. В. В. Азатяна, докт. техн. наук, проф. А. И. Баратова.

В книгу включены результаты исследований процессов горения и взрыва, полученные автором в период работы в ВНИИ Противопожарной обороны совместно с сотрудниками и учениками: докт. техн. наук, проф. Ю. Н. Шебеко, докт. техн. наук Л. П. Вогманом, докт. техн. наук, проф. В. В. Мольковым, докт. техн. наук Н. И. Константиновой, докт. техн. наук В. Ю. Навценой, докт. техн. наук Н. Л. Поле-

таевым, докт. техн. наук Л. П. Шевчуком, докт. техн. наук С. Г. Цариченко, канд. техн. наук В. А. Зуйковым, канд. техн. наук А. Б. Ильиным, канд. техн. наук И. М. Смолиным, канд. техн. наук С. А. Шароварниковым, канд. техн. наук В. И. Цапом. *

* Некоторые разделы учебника выходят за пределы вузовского курса дисциплины «Теория горения и взрыва» и не являются обязательными для изучения. К ним относятся: «Расчет параметров детонационных волн в смесях водород-кислород-инертный газ», «Влияние относительного движения фаз аэрозвеси на распространение пламени», «Гидродинамический анализ горения аэрозолей», «Фазодинамический распространения пламени по аэродисперсной системе», «Влияние концентрации кислорода на скорость выгорания». Однако автор счел необходимым включить эти разделы в учебник для более глубокого понимания сложных процессов, протекающих при горении. Кроме того, освоение этих разделов имеет прикладное значение. Например, знание особенностей развития пылевых взрывов позволяет разрабатывать эффективные мероприятия по их предупреждению и снижению тяжести последствий в случае их возникновения.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

1.1. Основные явления при горении

В природе и технике большое значение имеют быстропотекающие экзотермические процессы, сопровождающиеся выделением огромного количества тепла – процессы горения. При возникновении и развитии лесных пожаров, при сжигании каменного угля, дров, нефтепродуктов, при работе двигателей внутреннего сгорания протекают процессы горения. Эти же процессы сопровождают пожары в зданиях и сооружениях.

Имея одинаковую физико-химическую природу, процессы горения внутри топочных устройств и при пожарах различаются масштабами, условиями тепло- и массообмена.

Поэтому, рассматривая закономерности возникновения и развития горения, мы будем учитывать, что описываемые явления относятся прежде всего к пожарам в зданиях и сооружениях.

Основная особенность явлений горения заключается в возможности их самоподдерживания и саморазвития. Реализуясь при высокой температуре, реакции горения сами и создают эту температуру. Под горением мы будем понимать процесс протекания экзотермических химических реакций в условиях прогрессивного самоускорения, обусловленного накоплением в горючей системе тепла или катализирующих продуктов реакции. При этом мы будем разделять тепловые и цепные (автокаталитические) процессы при горении. Во втором случае решающее значение для реализации процессов горения имеют реакции с разветвляющимися цепями.

Особенности явлений горения заключаются в наличии критических условий их возникновения и в способности распространения по горючей смеси. При тепловом горении распространение пламени происходит посредством передачи тепла из зоны реакции в свежую смесь, при цепном – посредством передачи активных веществ.

При тепловом горении цепные реакции также имеют место, но в отличие от чисто цепных процессов повышение температуры является основной причиной ускорения реакции. Поскольку скорость реакции зави-

сит от температуры по экспоненциальному закону, а от концентраций реагирующих веществ только по степенному, то влияние нагрева, как правило, существеннее.

Во всех процессах горения, независимо от их химической природы основную роль играют критические явления при возникновении горения и условия распространения зоны реакции. Критические явления при возникновении горения характеризуются резким изменением режима протекания процесса при незначительном изменении внешних условий. Скорости всех элементарных химических процессов являются непрерывными функциями температуры, которые отражаются законом Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Критические условия возникновения горения являются результатом нарушения теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой.

К критическим условиям относятся самовоспламенение, зажигание и условия распространения пламени. При этом разница между самовоспламенением и зажиганием по существу условна.

В теории горения самовоспламенением называют возникновение горения в горючей смеси, помещенной в нагретый сосуд, температура стенок которого принимается равной начальной температуре смеси.

Зажиганием (или вынужденным воспламенением) называют возникновение горения под действием местного теплового импульса, воздействующего на небольшую часть горючей смеси. В качестве теплового импульса принимают электрическую искру или накалившую поверхность. Электрическая искра рассматривается как чисто тепловой импульс, нагревающий малый объем газа до высокой температуры. При впуске холодной горючей смеси в сосуд с нагретыми стенками возможен непрерывный переход от самовоспламенения к зажиганию. Его можно рассматривать как процесс зажигания, в котором роль горячей поверхности играет вся поверхность стенок сосуда. Повышая начальную температуру горючей смеси до температуры стенок сосуда, можно осуществить непрерывный переход к самовоспламенению.

Простейшим примером возникновения горения можно считать тепловое самовоспламенение, описанное Вант-Гоффом. Согласно его пред-

ставлениям условием теплового воспламенения является нарушение теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой. Академиком Н. Н. Семеновым и его учениками было открыто и детально исследовано явление цепного самовоспламенения, реализация которого происходит при нарушении равновесия между образованием и расходом активных продуктов автокаталитической реакции. Условие возникновения самовоспламенения связывает все параметры, влияющие на скорость реакции и на отвод тепла или активных продуктов в окружающую среду. Самовоспламенение происходит при изменении любого из этих параметров: либо свойств горючей смеси (температуры, давления, состава, коэффициентов теплопроводности или диффузии), либо размеров сосуда, в котором протекает реакция. Наибольшее влияние на скорость реакции по сравнению с другими факторами имеет температура.

Критические условия зажигания местным тепловым импульсом также заключаются в нарушении теплового равновесия горючей системы. Условие самовоспламенения в простейшем случае (для чисто гомогенной реакции) включает только свойства и объем горючей смеси. Температура стенок сосуда, в котором находится смесь, предполагается заданной и постоянной. За время развития процесса самовоспламенения она практически не изменяется. При этих допущениях, хотя воспламенение и зависит от условий теплоотдачи, последние могут приниматься независимыми от свойств стенок сосуда. Поэтому задача о воспламенении считается одной из простейших задач теории горения. А условие самовоспламенения – непосредственной характеристикой горючей смеси*.

Условие самовоспламенения характеризует невозможность сохранения теплового равновесия в объеме горючей смеси с определенными размерами и свойствами. Условия же зажигания характеризуют нарушение этого равновесия при заданных начальных условиях.

При увеличении размеров зажигающей поверхности вплоть до полного окружения его объема горючей смеси реализуется непрерывный переход от зажигания к самовоспламенению.

После зажигания смеси каким-либо источником возможны два варианта: затухание пламени вблизи источника зажигания или его распространение на весь объем горючей смеси. Реализация того или иного варианта

* В практике обеспечения пожарной безопасности принято использовать понятие «стандартная температура самовоспламенения» или просто «температура самовоспламенения».

зависит прежде всего от состава смеси, от концентрации горючего компонента. Для возможности распространения пламени существенна не начальная температура смеси, а температура, развивающаяся при горении. Схема распространения пламени по горючей газовой смеси показана на *рис. 1.1.*

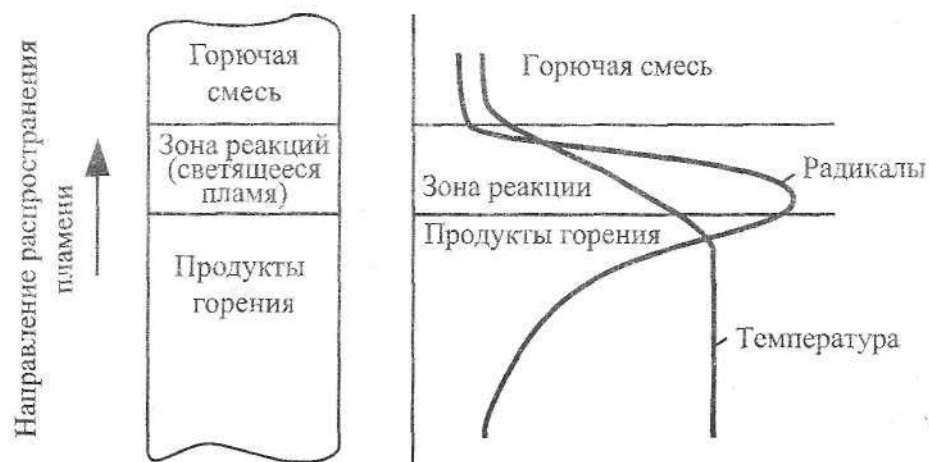


Рис 1.1. Схема распространения пламени по горючей газовой смеси

В левой части *рис. 1.1* показана вертикально расположенная трубка, заполненная горючей газовой смесью. При инициировании горения каким-либо источником в трубке формируется зона реакции (зона светящегося пламени), которая поднимается вверх. При этом наблюдается послойное сгорание смеси. Распределение температуры в окрестности зоны реакции показано на диаграмме в правой части *рис.1.1.* Заметные превращения компонентов исходной смеси начинаются при температуре примерно 700 К; в зоне реакции температура достигает 1500-1600 К. За зоной активной реакции наблюдается некоторое увеличение температуры. Далее имеет место область примерно постоянной температуры, в которой потери тепла, на излучение, конвекцию и диффузионное охлаждение компенсируются выделениями тепла за счет рекомбинации радикалов и догорания избытка топлива. Затем пламя охлаждается и превращается в горячий газ. Ширина зоны реакции составляет 0,2-0,4 мм.

Распространение пламени по горючей газовой смеси характеризуется величиной нормальной скорости горения. Нормальным горением назы-

вается распространение пламени при отсутствии газодинамических эффектов, обусловленных градиентами давления или турбулентностью. Скорость распространения этого идеализированного процесса называется нормальной скоростью пламени (горения). Она зависит только от кинетики реакции горения, коэффициентов диффузии и теплопроводности.

В начальных условиях процесс горения всегда сопровождается движением газа. Если такое движение и не создается искусственно, оно возникает самопроизвольно вследствие термического расширения сгоревших объемов. При неоднородном движении газа искривление фронта пламени приводит к увеличению скорости горения. При возникновении турбулентности механизм ускорения горения определяется соотношением между масштабом турбулентности и толщиной фронта пламени. (Под толщиной фронта пламени понимается зона, в которой происходят химические реакции горения.) При крупномасштабной турбулентности (т. е. когда масштаб турбулентности существенно больше толщины фронта пламени) увеличивается поверхность пламени и, соответственно, скорость горения. При мелкомасштабной турбулентности меняется механизм теплопередачи во фронте пламени. Она осуществляется уже не молекулярной, а турбулентной теплопроводностью и диффузией.

При сверхзвуковом движении газа в нем возникают ударные волны – поверхности, где резкое сжатие происходит на расстоянии порядка свободного пробега молекул. В этих условиях работа сжатия преобразуется в тепловую энергию. Происходящий при этом разогрев приводит к самовоспламенению горючей смеси. Распространение горения посредством воспламенения ударной волной называется детонацией. Скорость детонации превосходит скорость распространения звука. В механизме детонации теплопередача и диффузия активных центров в свежую смесь не играют существенной роли. Теплотери из зоны реакции могут быть существенны только для пределов детонации.

1.2. Гомогенное, гетерогенное и диффузионное горение

Перечисленные в предыдущем разделе физические явления наблюдаются в самых разнообразных процессах, различающихся как по природе химических реакций, так и по агрегатному состоянию участвующих в горении веществ.

Различают гомогенное, гетерогенное и диффузионное горение.

К гомогенному относится горение предварительно перемешанных газов*. Многочисленными примерами гомогенного горения являются процессы сгорания газов или паров, в которых окислителем является кислород воздуха: горение смесей водорода, смесей оксида углерода и углеводородов с воздухом. В практически важных случаях не всегда выполняется условие полного предварительного перемешивания. Поэтому всегда возможны комбинации гомогенного с другими видами горения.

Гомогенное горение может быть реализовано в двух режимах: ламинарном и турбулентном. Турбулентность ускоряет процесс горения за счет дробления фронта пламени на отдельные фрагменты и соответственно увеличения площади контакта реагирующих веществ при крупномасштабной турбулентности или ускорения процессов тепло-массопереноса во фронте пламени при мелкомасштабной. Турбулентному горению присуща автомодельность: турбулентные вихри увеличивают скорость горения, что приводит к увеличению турбулентности.

Все параметры гомогенного горения проявляются и в процессах, в которых окислителем выступает не кислород, а другие газы. Например, фтор, хлор или бром.

При пожарах наиболее распространены процессы диффузионного горения. В них все реагирующие вещества находятся в газовой фазе, но предварительно не перемешаны. В случае горения жидкостей и твердых веществ процесс окисления горючего в газовой фазе происходит одновременно с процессом испарения жидкости (или разложения твердого материала) и с процессом смешения.

Простейшим примером диффузионного горения является горение природного газа в газовой горелке. На пожарах реализуется режим турбулентного диффузионного горения, когда скорость горения определяется скоростью турбулентного смешения.

При этом различают макросмешение и микросмешение. Процесс турбулентного смешения включает последовательное дробление газа на все более малые объемы и перемешивание их между собой. На последней стадии окончательное молекулярное смешение происходит молекулярной диффузией, скорость которой увеличивается по мере уменьшения масштаба дробления. По завершении макросмешения

* Подобное горение зачастую называют кинетическим.

скорость горения определяется процессами микросмешения внутри малых объемов горючего и воздуха.

Гетерогенное горение происходит на поверхности раздела фаз. При этом одно из реагирующих веществ находится в конденсированном состоянии, другое (обычно кислород воздуха) поступает за счет диффузии газовой фазы. Обязательным условием гетерогенного горения является очень высокая температура кипения (или разложения) конденсированной фазы. При несоблюдении этого условия горению предшествует испарение или разложение. От поверхности в зону горения поступает поток пара или газообразных продуктов разложения, и горение происходит в газовой фазе. Такое горение можно отнести к диффузионным квазигетерогенным, но не полностью гетерогенным, поскольку процесс горения происходит уже не на границе фаз. Развитие такого горения осуществляется за счет теплового потока от факела пламени к поверхности материала, который обеспечивает дальнейшее испарение или разложение и поступление горючего в зону горения. В подобных ситуациях возникает смешанный случай, когда реакции горения частично протекают гетерогенно – на поверхности конденсированной фазы, частично гомогенно – в объеме газовой смеси.

Примером гетерогенного горения является горение каменного и древесного угля. При сгорании этих веществ протекают реакции двойного рода. Некоторые сорта каменного угля выделяют при нагревании летучие компоненты. Сгоранию таких углей предшествует их частичное термическое разложение с выделением газообразных углеводородов и водорода, сгорающих в газовой фазе. Кроме того, при сгорании чистого углерода может образовываться оксид углерода СО, догорающий в объеме. При достаточном избытке воздуха и высокой температуре поверхности угля объемные реакции протекают настолько близко от поверхности, что в определенном приближении дает основание считать такой процесс гетерогенным.

Примером действительно гетерогенного горения является горение тугоплавких нелетучих металлов. Эти процессы могут осложняться образованием окислов, покрывающих горящую поверхность и препятствующих контакту с кислородом. При большой разнице в физико-химических свойствах между металлом и его окислом в процессе горения окисная пленка растрескивается, и доступ кислорода в зону горения обеспечивается.

1.3. Горение в движущемся газе

Для описания процессов горения используется термин «нормальная скорость пламени». Он характеризует скорость движения фронта пламени в неподвижной газовой смеси. Такое идеализированное состояние можно создать лишь в лабораторном эксперименте. В реальных условиях горения пламя всегда существует в движущихся потоках.

Поведение пламени в таких условиях подчиняется двум законам, установленным русским ученым В. А. Михельсоном.

Первый из них устанавливает, что составляющая скорости газового потока v по нормали к фронту пламени, распространяющегося по неподвижной смеси, равна нормальной скорости распространения пламени u , деленной на $\cos \varphi$

$$v = u / \cos \varphi, \quad (1.1)$$

где φ — угол между нормалью к поверхности пламени и направлением газового потока.

Величина v характеризует количество газа, сгорающего в единицу времени в косом пламени. Ее принято называть действительной скоростью горения в потоке. Действительная скорость во всех случаях равна или превышает нормальную.

Этот закон применим только к плоскому пламени. Обобщение его на реальные пламена с искривлением фронта пламени дает формулировку второго закона — закона площадей.

Предположим, что в газовом потоке, имеющем скорость v и поперечное сечение ε стационарно расположен искривленный фронт пламени с общей поверхностью S . В каждой точке фронта пламени пламя распространяется по нормали к его поверхности со скоростью u . Тогда объем горючей смеси, сгорающей в единицу времени ω составит:

$$\omega = u_n S. \quad (1.2)$$

В соответствии с балансом исходного газа этот же объем равен:

$$\omega = v \varepsilon. \quad (1.3)$$

* Этот термин адекватен термину «нормальная скорость горения».

Приравнивая левые части (1.2) и (1.3) получаем:

$$v = u_H \frac{S}{\varepsilon} \quad (1.4)$$

В системе отсчета, в которой фронт пламени перемещается по неподвижной газовой смеси, соотношение (1.4) означает, что пламя распространяется относительно газа со скоростью v . Формула (1.4) является математическим выражением закона площадей, из которого следует важный вывод: при искривлении фронта пламени скорость горения вырастает пропорционально увеличению его поверхности. Поэтому неоднородное движение газа всегда интенсифицирует горение.

1.4. Турбулентное горение

Из закона площадей следует, что турбулентность увеличивает скорость горения. На пожарах это выражается сильной интенсификацией процесса распространения пламени.

Различают (рис. 1.2) два вида турбулентного горения: горение однородной газовой смеси и микродиффузионное турбулентное горение.

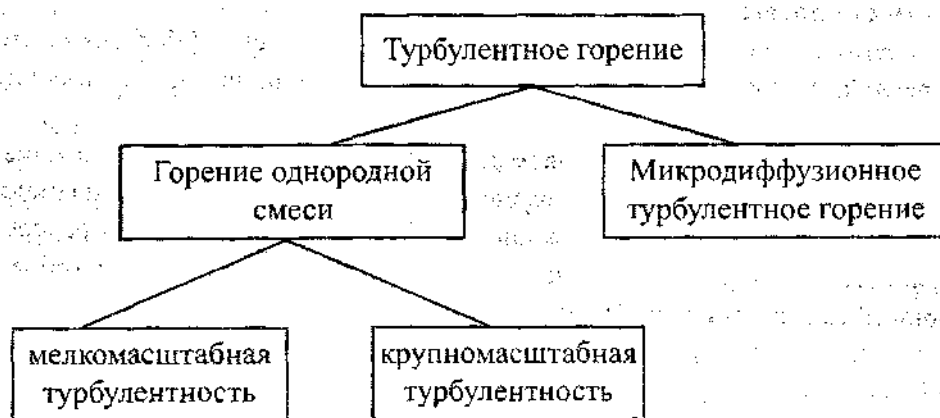
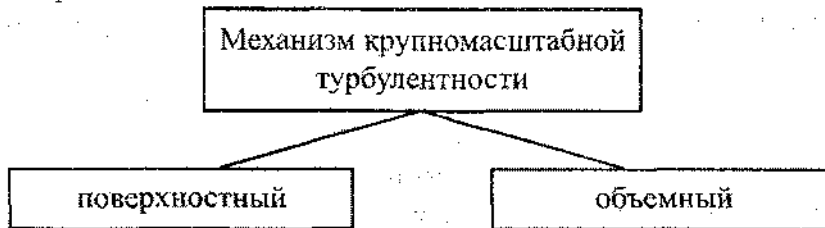


Рис. 1.2. Классификация турбулентного горения

При горении однородной смеси в режиме турбулентного горения возможны два случая: возникновение мелкомасштабной и крупномас-

штабной турбулентности. Такое разделение производится в зависимости от соотношения масштаба турбулентности и толщины фронта пламени. При масштабе турбулентности меньшем толщины фронта пламени ее относят к мелкомасштабной, при большем – к крупномасштабной. Механизм действия мелкомасштабной турбулентности обусловлен интенсификацией процессов горения за счет ускорения процессов теплопереноса в зоне пламени. При описании мелкомасштабной турбулентности в формулах для скорости распространения пламени коэффициенты диффузии и температуропроводности заменяются на коэффициент турбулентного обмена.

Наибольшие скорости горения наблюдаются при крупномасштабной турбулентности. В этом случае возможны два механизма ускорения горения: поверхностный и объемный.



Поверхностный механизм состоит в искривлении фронта пламени турбулентными пульсациями. В этом случае скорость горения возрастает пропорционально увеличению поверхности фронта. Однако это справедливо лишь для условий, когда химические превращения в пламени завершаются быстрее, чем успеет произойти турбулентное смешение. В этом случае, когда турбулентное смешение обгоняет химическую реакцию, зона реакции размывается турбулентными пульсациями. Такие процессы описываются закономерностями объемного турбулентного горения.

Время турбулентного смешения $\tau_{см}$ равно отношению масштаба турбулентности l к пульсационной скорости $u_{пульс}$. Поэтому ускорение пламени за счет турбулентных пульсаций происходит по поверхностному механизму, если выполняется условие:

$$\frac{l}{u_{пульс}} > \tau_{хим}, \quad (1.5)$$

где $\tau_{хим}$ – время протекания химической реакции при температуре горения $T_{гор}$.

Если условие (1.5) не выполняется, то имеет место механизм объемного турбулентного горения.

Время химической реакции может быть выражено через макроскопические величины: нормальную скорость пламени и толщину фронта пламени δ :

$$\tau_{хим} = \frac{\delta}{u_H} \quad (1.6)$$

Тогда критерий поверхностного ускорения принимает вид:

$$\frac{e}{u_H} > \frac{\delta}{\omega} \quad (1.7)$$

Для оценки скорости v распространения турбулентного пламени при поверхностном ускорении К. И. Щелкиным предложена формула:

$$v = \omega \sqrt{1 + B \left(\frac{u_H}{\omega} \right)^2}, \quad (1.8)$$

где B – слабо меняющееся число, не превышающее единицу. В пределе при сильной турбулентности турбулентная скорость пламени стремится к пульсационной скорости, т. е. B – к единице.

1.5. Особенности горения взрывчатых веществ

Взрывчатыми называются индивидуальные вещества или их смеси, способные под влиянием какого-либо внешнего воздействия (нагревания, удара, трения, взрыва другого взрывчатого вещества) к быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением большого количества тепла и образованием газов.

От обычных горючих веществ, горение которых происходит при взаимодействии с кислородом или другими внешними окислителями, взрывчатые вещества, находясь в конденсированной (твердой или жидкой) фазе, содержат в себе все компоненты, участвующие в горении. Взрывчатыми веществами могут быть как индивидуальные химические соединения, так и механические смеси.

Большинство индивидуальных взрывчатых веществ относятся к нитросоединениям: тринитротолуол, тетрил, гексоген, октоген, нитрогли-

перин, нитраты целлюлозы и др. Взрывчатыми свойствами обладают также хлораты, перхлораты, азиды, органические перекиси.

Молекулы органических нитросоединений содержат слабо связанный кислород в виде нитрогруппы – NO₂. Таким образом, в одной молекуле содержатся и горючее, и окислитель. Их горение за счет внутримолекулярного окисления может начаться при незначительных внешних воздействиях.

Значительную группу взрывчатых веществ составляют эндотермические соединения, молекулы которых не содержат кислорода. В этом случае источником энергии является не окисление, а прямой распад. К таким соединениям относятся азиды свинца, серебра и других металлов. К механическим смесям относятся смеси твердых углесодержащих горючих с твердыми окислителями. Примером подобной смеси является черный порох.

1.6. Термодинамика сгорания углеводородовоздушных смесей

Законы термодинамики позволяют вычислить необходимые для описания процессов горения параметры: коэффициент расширения продуктов сгорания при начальных условиях $E_i = M_i T_b / M_b T_{ин}$; отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме $y = c_p / c_v$ как для свежей смеси, так и для продуктов сгорания; максимальное давление взрыва p_e ; адиабатическую температуру продуктов сгорания в изобарических и изохорических условиях, состав продуктов сгорания

В настоящем разделе описан алгоритм расчета равновесного состояния продуктов сгорания C–H–O–N– содержащих горючих в воздухе в широком диапазоне начальных температур, давлений и концентраций, разработанный проф. В.В. Мольковым. Алгоритм основан на обобщении и систематизации термодинамических и математических методов с использованием наиболее точных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Для повышения достоверности результатов в расчетах необходимо учитывать не только кислород и азот воздуха, но и другие входящие в его состав газы – Ar, H₂O, CO₂. Увеличение числа компонентов продуктов сгорания до 19 (H₂, H₂O, CO₂, N₂, Ar, C-газ, H, O, N, CO, CH₄, HCN, O₂, O₃, OH, NO, NO₂, NH₃, HN0₃) и проведение расчетов с учетом состава воз-

духа средней влажности ($0,20642O_2 + 0,76952N_2 + 0,0145H_2O + 0,00923 - Ar + 0,00033 \cdot CO_2$) не усложняют вычислений на компьютере, использование которого позволяет существенно сократить время расчетов при одновременном повышении их точности в сравнении с приближенным подходом без использования компьютера.

Брутто-реакция для сгорания горючего в воздухе средней влажности в расчете на моль свежей смеси может быть записана в виде

$$0,01\varphi_f \cdot C_{w_1} H_{x_1} O_{y_1} N_{z_1} + (1 - 0,01\varphi_f) \cdot (0,20642 \cdot O_2 + 0,76952 \cdot N_2 + 0,0145 \cdot H_2O + 0,00923 \cdot Ar + 0,00033 \cdot CO_2) = \sum_{j=1}^{19} n_j N_j \quad (1.9)$$

где φ – объемная концентрация горючего в свежей смеси; w_1, x_1, y_1, z_1 – число атомов соответственно углерода, водорода, кислорода и азота в молекуле горючего; n_j – число молей j -го компонента продуктов сгорания; N_j – j -й компонент продуктов сгорания.

Суммарное число атомов в системе, вычисленное по составу свежей смеси, равно

$$S = 0,01\varphi_f \cdot (w_1 + x_1 + y_1 + z_1) + (1 - 0,01\varphi_f) \cdot (2 \cdot 0,20642 + 2 \cdot 0,76952 + 3 \cdot 0,0145 + 0,00923 + 3 \cdot 0,00033) \quad (1.10)$$

Отношения числа атомов соответственно углерода, водорода, азота и аргона к числу атомов кислорода являются константами для конкретной смеси и не зависят от термодинамического состояния замкнутой системы:

$$\alpha = \frac{w_1 \cdot 0,01\varphi_f + 0,00033 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0} \quad (1.11)$$

$$\beta = \frac{x_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,0145 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0} \quad (1.12)$$

$$\gamma = \frac{z_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,76952 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0} \quad (1.13)$$

$$S_0 = [y_1 \cdot 0,01\varphi_f + (0,0145 + 2 \cdot 0,00033 + 2 \cdot 0,20642) \cdot (1 - 0,01\varphi_f)] \quad (1.14)$$

– число атомов кислорода в системе.

Для адиабатического процесса горения в изобарических условиях закон сохранения энергии эквивалентен закону сохранения энтальпии замкнутой системы

$$H_i = H_j, \quad (1.15)$$

где H – энтальпия, а индексы i и j обозначают соответственно параметры свежей смеси и продуктов сгорания. Энтальпия моля свежей смеси

$$H_i = 0,01_{\phi_1} \cdot H_T^f + (1 - 0,01_{\phi_1}) \cdot H_T^a, \quad (1.16)$$

где H_T^f и H_T^a – энтальпия соответственно горючего и воздуха при начальной температуре T_i . Зависимость энтальпии горючего и воздуха от начальной температуры в диапазоне от 250 до 500 К задается полиномом четвертой степени

$$H_T = \Delta H_f(298) + H(T) - H(298) = h_0 + h_1(T - T_0) + h_2(T - T_0)^2 + h_3(T - T_0)^3 + h_4(T - T_0)^4, \quad (1.17)$$

где $\Delta H_f(298)$ – энтальпия образования вещества при температуре 298 К; $H(T)$ – энтальпия при температуре T ; h_0-h_4 – численные коэффициенты, определяемые решением системы линейных уравнений, например, методом исключения Гаусса-Жордана; T_0 – некоторое произвольное постоянное значение температуры.

Энтальпия продуктов сгорания, полученных при сжигании моля свежей смеси

$$H_j = \left(\sum_{\phi=1}^{19} \nu_{\phi} \right) \cdot \sum_{j=1}^{19} [X_j \cdot H_T^j], \quad (1.18)$$

где сумма в круглых скобках равна числу молей продуктов при сгорании одного моля свежей смеси; X_j – мольная доля j -го компонента продуктов сгорания; H_T^j – энтальпия j -го продукта сгорания при температуре T .

Значения энтальпий

$$H_T^j = \Delta H_T^j(298) + H^j(T) - H^j(298) \quad (1.19)$$

определяются по зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры $\Phi(T)$ в диапазоне температур от 500 до 6000 К. Известно, что

$$H(T) = H(0) + T^2 \frac{\partial \Phi(T)}{\partial T} \quad (1.20)$$

При горении в изохорических условиях, например при взрыве газа в бомбе постоянного объема, переход системы из исходного равновесного термодинамического состояния в конечное происходит с сохранением внутренней энергии

$$E_i = E_f \quad (1.21)$$

где на моль свежей смеси $E_i = H_i - RT_i$ (универсальная газовая постоянная $R = 8,31441$ Дж/моль·К), а для продуктов сгорания

$$E_j = H_j - RT_e \sum_{j=1}^{19} n_j \quad (1.22)$$

где T_e – равновесная температура продуктов сгорания в бомбе.

Давление взрыва газовой смеси в замкнутой бомбе определяется по отношению уравнений состояния идеального газа для продуктов сгорания и свежей смеси

$$p_e = \frac{p_i T_e}{T_i} \sum_{j=1}^{19} n_j \quad (1.23)$$

Для нахождения равновесного состава продуктов сгорания необходимо решить систему, включающую в себя 5 линейных (уравнения сохранения массы) и 14 нелинейных (уравнения химического равновесия) алгебраических уравнений.

Для изобарического процесса целесообразно записать уравнения сохранения массы через мольные доли продуктов сгорания X_j :

$$\alpha(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_2} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + X_{OH_2} + 2X_{NO_2} + X_{NO_2}) - (X_{CO_2} + X_{CO} + X_C + X_{CH_4} + X_{HCN}) = 0, \quad (1.24)$$

$$\beta(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_2} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + X_{OH_2} + 2X_{NO_2} + X_{NO}) - (X_H + 4X_{CH_4} + 2X_{H_2O} + 2X_{H_2} + X_{HNO_3} + X_{HCN} + X_{OH} + 3X_{NH_3}) = 0, \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} & \gamma(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_2} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + \\ & + X_{OH_2} + 2X_{NO_2} + X_{NO}) - (X_{HNO_3} + X_{HCN} + 2X_{N_2} + X_N + \\ & + X_{NO_2} + X_{NO} + X_{NH_3}) = 0, \end{aligned} \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} & \gamma(2X_{CO_2} + X_{CO} + X_{H_2O} + 3X_{HNO_2} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + \\ & + X_{OH_2} + 2X_{NO_2} + X_{NO}) - X_{Hr} = 0, \end{aligned} \quad (1.27)$$

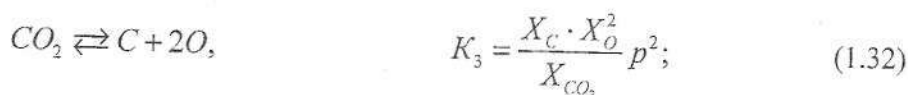
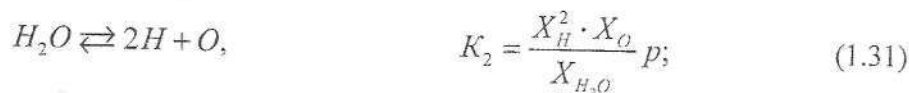
$$\begin{aligned} S = \sum_{j=1} n_j (3X_{CO_2} + 2X_{CO} + X_C + 5X_{CH_4} + 3X_{H_2O} + 2X_{H_2} + \\ + X_H + 5X_{HNO_2} + 3X_{HCN} + 3X_{O_3} + 2X_{O_2} + X_O + 2X_{OH} + \\ + 2X_{N_2} + X_N + 3X_{NO_2} + 2X_{NO} + 4X_{NH_3} + X_{Ar}), \end{aligned} \quad (1.28)$$

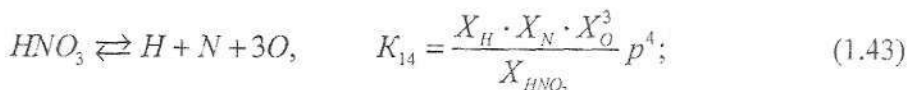
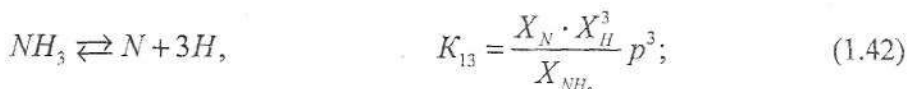
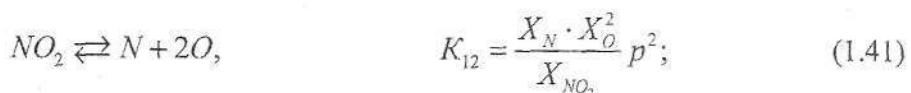
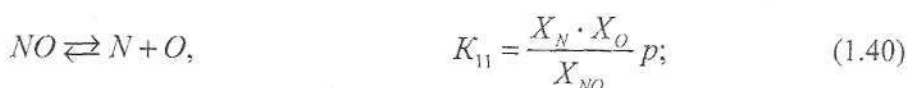
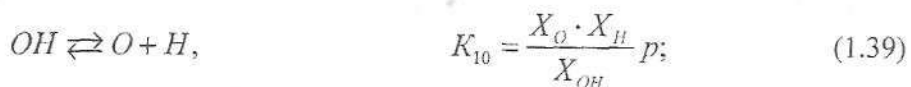
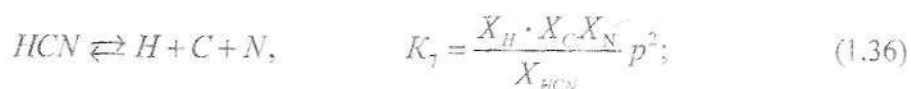
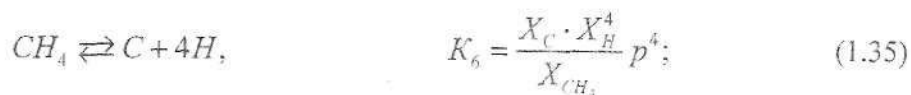
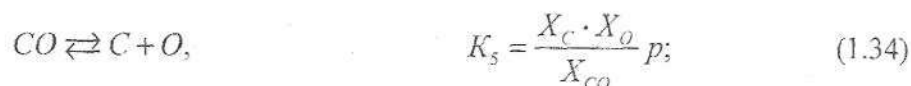
где значения S , α , β , γ , λ определены по параметрам свежей смеси в соответствии с формулами (1.10) – (1.14).

Сумма мольных долей по определению равна единице

$$\sum_{j=1} X_j = 1. \quad (1.29)$$

Число независимых уравнений химического равновесия равно разности числа компонентов продуктов сгорания и числа химических элементов в системе. В качестве независимых выбраны следующие четырнадцать реакций:





где p – давление, при котором протекает реакция, атм. Зависимость констант химического равновесия $K_1 - K_{14}$ от температуры принимается по справочным данным для реакций диссоциации



где a_j – стехиометрические коэффициенты, определяются из соотношения

$$R \cdot \ln 10 \cdot \lg K_i(T) = \sum a_j \Phi'_j(T) - \Phi_i(T) - \frac{\Delta_r H_i(0)}{T}, \quad (1.44)$$

котором $K_i(T)$ – константа равновесия i -й реакции диссоциации (1.43 а) при температуре T ; $\Phi_i(T)$ и $\Phi'_j(T)$ – приведенные энергии Гиббса соответственно реагентов A_j и A'_j , $\Delta_r H_i(0)$ – тепловой эффект i -ой реакции (1.44) при абсолютном нуле температуры.

Показатели адиабат для свежей смеси и продуктов сгорания определяются с использованием уравнения Майера по формуле

$$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R}, \quad (1.45)$$

где γ – показатель адиабаты; c_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении; R – универсальная газовая постоянная. Теплоемкость смеси идеальных газов вычисляется по формуле

$$c_p = \sum_j c_{pj} X_j. \quad (1.46)$$

Для свежей смеси значения c_{pj} определяются дифференцированием выражения (1.17) для энтальпии газов исходной смеси (горючего и воздуха) по температуре T , для продуктов сгорания – по выражениям, полученным в результате дифференцирования уравнения (1.19) по температуре T .

При расчетах процессов горения в постоянном объеме константу равновесия $K_i(T)$, зависящую для идеального газа только от температуры, при которой рассчитывается равновесие, и не зависящую от давления, целесообразно записать не через мольные доли X_i , как это сделано при расчетах горения в изобарических условиях в уравнениях (1.30)-(1.43), а через количество молей n_i . Тогда, например, для реакции (1.31) имеем

$$K(T) = \frac{X_C \cdot X_O^2}{X_{CO_2}} p^2 = \frac{n_C \cdot n_O^2}{n_{CO_2}} \left(\frac{p}{\sum_j n_j} \right)^2 = \frac{n_C \cdot n_O^2}{n_{CO_2}} \left(T \cdot \frac{p_i}{T_i} \right)^2, \quad (1.47)$$

где T – температура, при которой вычисляется константа равновесия; p , и T_i – начальные значения давления и температуры свежей смеси. При пе-

переходе от мольных долей к числу молей в изохорическом процессе в уравнениях сохранения массы (15)-(18) необходимо заменить значения X_j на соответствующие n_j . Уравнение (19) этом запишется в виде

$$S = 3n_{CO_2} + 2n_{CO} + 2n_{O_2} + 3n_{H_2O} + 2n_{H_2} + 2n_{OH} + n_H + n_O + \\ + 2n_{N_2} + 2n_{NO} + 3n_{O_3} + 3n_{NO_2} + 5n_{HNO_2} + 3n_{HCN} + 5n_{CH_4} + \\ + n_C + 4n_{NH_3} + n_N + n_{Ar} \quad (1.48)$$

После умножения обеих частей уравнения (1.28) на $\sum n_i$ можно вычислить сумму $\sum n_j$, необходимую для вычисления давления взрыва газовой смеси в бомбе постоянного объема по уравнению (1.22).

Опишем метод решения системы уравнений (1.15), (1.23)-(1.43), содержащей 21 неизвестную величину: 19 мольных долей продуктов сгорания X_j , суммарное число молей продуктов при сгорании моля свежей смеси $\sum n_i$ и энтальпию продуктов сгорания H_j . В качестве независимых переменных выбраны мольные доли водорода, воды, диоксида углерода, азота и аргона ($X_{H_2} = A$, $X_{H_2O} = B$, $X_{CO_2} = C$, $X_{N_2} = D$, $X_{Ar} = E$). Мольные доли остальных 14 продуктов сгорания выражаются через константы равновесия и выбранные независимые переменные из уравнений (1.29)-(1.43). Далее перепишем уравнения (1.23)-(1.26) и (1.28) соответственно в виде

$$\begin{aligned} F(A, B, C, D, E) &= 0, \\ G(A, B, C, D, E) &= 0, \\ H(A, B, C, D, E) &= 0, \\ J(A, B, C, D, E) &= 0, \\ I(A, B, C, D, E) &= 0. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Линеаризовав систему уравнений (1.49) разложением в ряд Тейлора с точностью до членов, содержащих первые производные, получаем

$$\begin{aligned} F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D + F_E \delta E &= -F_0, \\ G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D + G_E \delta E &= -G_0, \\ H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D + H_E \delta E &= -H_0, \\ J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D + J_E \delta E &= -J_0, \\ I_A \delta A + I_B \delta B + I_C \delta C + I_D \delta D + I_E \delta E &= -I_0, \end{aligned} \quad (1.50)$$

где $F_A = \partial F / \partial A$, $F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0, E_0)$ и т. д. (индекс 0 обозначает исходные значения величин). Система уравнений (1.50) содержит пять неизвестных — δA , δB , δC , δD , δE , являющихся приращениями к исходным

значениям мольных долей A, B, C, D, E . Система может быть решена различными методами, например вычислением и делением друг на друга детерминантов соответствующих матриц системы уравнений (1.50) либо использованием метода исключения Гаусса-Жордана.

При предполагаемом значении равновесной температуры продуктов сгорания T вычисляют значения констант равновесия K_1-K_{j+} . Затем определяют по исходным значениям независимых переменных A, B, C, D, E значения остальных мольных долей продуктов сгорания, а следовательно, и коэффициенты системы уравнений (1.50). Затем, решив эту систему уравнений, находят новые значения $A=A_0+\delta A, B=B_0+\delta B, C=C_0+\delta C, D=D_0+\delta D, E=E_0+\delta E$. Итерационный процесс повторяют до тех пор, пока абсолютные значения отношений $\delta A/A, \delta B/B, \delta C/C, \delta D/D, \delta E/E$ не станут меньше определенной величины, равной, например, $\varepsilon_H=10^{-7}$ (при $\varepsilon_H < 10^{-7}$ результаты расчетов практически не изменяются). Таким образом, определяют равновесный состав продуктов сгорания при предполагаемой температуре T . По равновесному составу продуктов находят согласно уравнению (1.27) величину $\sum n_i$, что позволяет вычислять значения энтальпии H_j продуктов сгорания по формуле (1.18).

При горении в изохорических условиях порядок вычислений аналогичен описанному выше. Отличие, как уже отмечалось, заключается в том, что расчет проводится не для мольных долей, а для числа молей и вместо энтальпий вычисляют внутреннюю энергию свежей смеси и продуктов сгорания.

В табл. 1.1 приведены рассчитанные термодинамические параметры для стехиометрических смесей метана, пропана, гексана, гептана, ацетона, изопропилового спирта и бензола с воздухом.

Таблица 1.1.

Максимальное адиабатическое давление взрыва в замкнутом сосуде $\rho_{в}$, температура продуктов сгорания $T_{с}$, показатели адиабат свежей смеси γ_u и продуктов сгорания γ_b , коэффициент расширения продуктов сгорания при начальных условиях E_i для стехиометрических углеводородных смесей при начальной температуре $T_i = 298,15 \text{ К}$.

Горючее	$\varphi_{st}, \%$ об.	$\rho_{i0}, \text{МПа}$	Горение в бомбе постоянного объема				Горение при постоянном давлении	
			$\rho_{в}, \text{МПа}$	$T_{с}, \text{К}$	γ_u	γ_b	$T_{с}, \text{К}$	
CH_4	9,355	0,10	8,708	2560,9	1,391	1,246	2204,3	7,444
		0,08	6,945	2551,6		1,247	2199,4	7,431

Корольченко А.Я. Процессы горения и взрыва

		0,06	5,188	2539,6		1,247	2192,7	7,412
		0,04	3,439	2521,9		1,248	2183,2	7,385
C_3H_8	3,964	0,10	9,228	2604,4	1,365	1,247	2245,2	7,897
		0,08	7,358	2594,1		1,248	2239,4	7,880
		0,06	5,494	2580,5		1,248	2231,7	7,857
		0,04	3,640	2561,2		1,249	2220,7	7,825
C_6H_{14}	2,126	0,10	9,378	2611,6	1,360	1,248	2251,7	8,025
		0,08	7,478	2601,2		1,248	2245,8	8,008
		0,06	5,583	2587,3		1,249	2237,9	7,984
		0,04	3,699	2567,8		1,249	2226,7	7,951
C_7H_{16}	1,842	0,10	9,403	2613,0	1,359	1,248	2253,0	8,047
		0,08	7,498	2602,6		1,248	2247,1	8,029
		0,06	5,598	2588,7		1,249	2239,1	8,005
		0,04	3,708	2569,1		1,249	2227,9	7,972
C_3H_8O	4,907	0,10	9,282	2594,2	1,357	1,245	2242,1	7,962
		0,08	7,401	2583,7		1,245	2236,2	7,944
		0,06	5,527	2570,4		1,246	2228,2	7,921
		0,04	3,661	2550,9		1,246	2216,9	7,888
C_3H_8O	4,386	0,10	9,344	2574,3	1,361	1,244	2219,7	7,999
		0,08	7,451	2564,4		1,245	2214,3	7,983
		0,06	5,565	2551,8		1,245	2206,9	7,961
		0,04	3,688	2533,2		1,246	2196,5	7,929
C_6H_6	2,679	0,10	9,299	2678,2	1,377	1,251	2321,1	7,990
		0,08	7,411	2666,0		1,251	2313,7	7,969
		0,06	5,532	2650,6		1,252	2304,2	7,942
		0,04	3,662	2628,2		1,252	2290,4	7,902

Стехиометрическая концентрация горючего при сгорании в воздухе средней влажности и в сухом воздухе определяются соответственно по формулам:

$$\varphi_{st} = 100 / (4,8445 \cdot \beta + 1), \quad (1.51)$$

$$\varphi_{st} = 100 / (4,7742 \cdot \beta + 1), \quad (1.52)$$

где β – стехиометрический коэффициент кислорода, равный числу молей кислорода, приходящихся на 1 моль горючего вещества при его полном сгорании.

На рис. 1.3 в качестве примера показано рассчитанное изменение температуры горения и мольных долей основных компонентов продуктов сгорания в зависимости от объемной концентрации горючего для гексано-воздушной смеси.

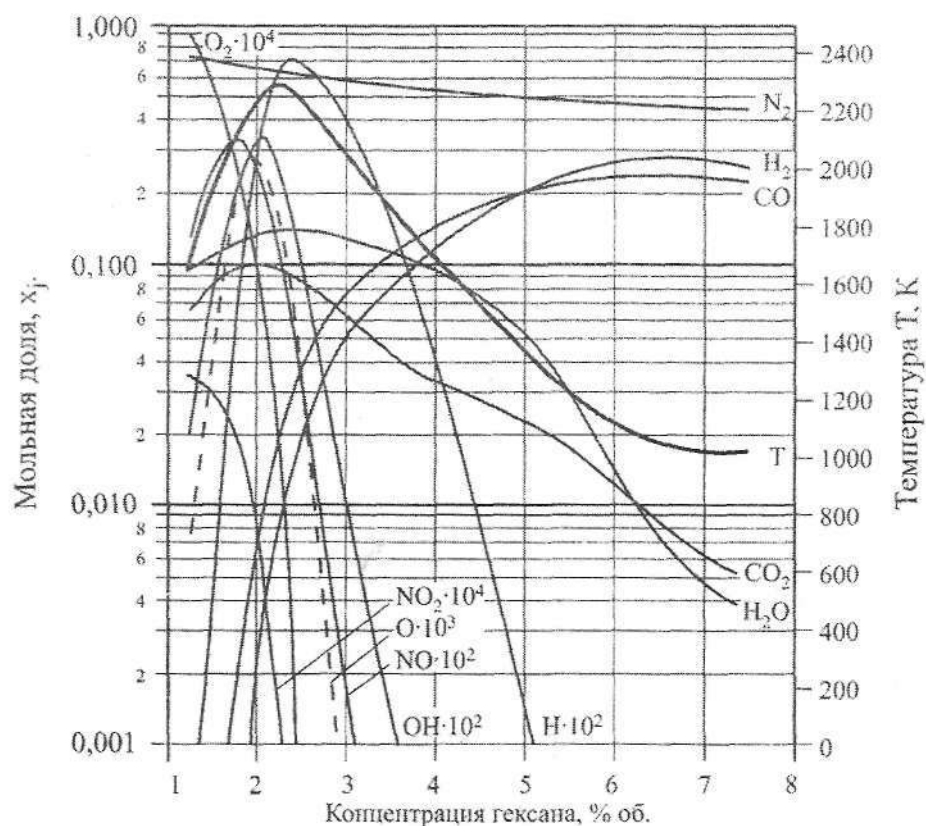


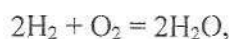
Рис. 1.3. Зависимость состава и температуры продуктов сгорания гексано-воздушной смеси при давлении 0,101 МПа и начальной температуре 298,15 К от концентрации гексана

Глава 2.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГОРЕНИИ

Горение всегда сопровождается химическими превращениями. Горение в среде воздуха – взаимодействием горючего вещества с кислородом. Однако следует иметь в виду, что окислителями в процессе горения могут выступать окислы азота, галоиды, озон. Известны процессы горения, протекающие с участием только одного исходного продукта – соединения, способного к быстрому распаду. Примерами таких соединений являются ацетилен и гидразин.

Химические процессы, протекающие при горении, чрезвычайно сложны. Даже для простейшего случая – горения водорода в кислороде, обобщенное уравнение которого имеет вид



установлено и изучено несколько десятков элементарных стадий.

К настоящему времени достаточно подробно исследованы механизмы химических превращений при горении лишь нескольких веществ: водорода, оксида углерода, метана и этана. Эти знания используются для прогнозирования условий воспламенения и горения многих веществ.

2.1. Цепные реакции

Цепные реакции в отличие от обычных химических превращений характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы: атома, обладающего неспаренным электроном, свободного радикала или иона. Появление активных частиц вызывает цепь превращений исходных веществ в продукты реакции. Атомы, свободные радикалы и ионы более реакционноспособны, чем валентнонасыщенные молекулы. Поэтому, несмотря на значительные затраты энергии, необходимые для разрыва химических связей и образование активных частиц, цепное развитие реакции зачастую оказывается энергетически выгоднее, чем непосредственное взаимодействие между молекулами.

Процессы горения в основном протекают по цепному механизму.

Цепные реакции – сложные реакции, протекающие в несколько стадий, представляющих собой:

- зарождение цепей (иницирование), при котором образуются активные частицы;
- продолжение цепей, при которой активные частицы вступают в химическое взаимодействие с исходными веществами, в результате чего образуются новые активные частицы;
- обрыв цепей, при котором происходит «гибель» активных частиц с образованием конечных продуктов реакции

Зарождение цепей может происходить при различных условиях. Например, в результате диссоциации молекул под действием тепловой энергии, или ионизирующих излучений, в электрическом разряде. Гибель активных частиц происходит при их рекомбинации^{*}, при взаимодействии свободных радикалов (гомогенный обрыв цепей), при взаимодействии активных частиц с твердыми поверхностями (гетерогенный обрыв цепей) или в результате их реакции с ингибиторами горения.

Существуют неразветвленные и разветвленные цепные реакции. В неразветвленных на каждую активную частицу, израсходованную в реакциях продолжения цепи, приходится одна вновь возникающая. Число образовавшихся молекул продуктов на одну начальную активную частицу называется длиной цепи. Длина цепей в реакциях горения колеблется от сотен тысяч до десятков миллионов. На скорость неразветвленных цепных реакций могут влиять незначительные примеси веществ, способные эффективно взаимодействовать с активными частицами – ингибиторами горения.

Некоторые вещества – инициаторы – облегчают образование активных частиц и тем самым ускоряют неразветвленные цепные реакции.

В разветвленных цепных реакциях на одну активную частицу, расходуемую при продолжении цепи, образуются две или более активные частицы. Одна из них продолжает первичную цепь, а другие начинают новые цепи, образуя разветвления (рис. 2.1).

^{*} Рекомбинация – процесс образования нейтральных атомов или молекул из заряженных частиц. Образующиеся при рекомбинации атомы и молекулы могут находиться в основном или возбужденном состоянии.

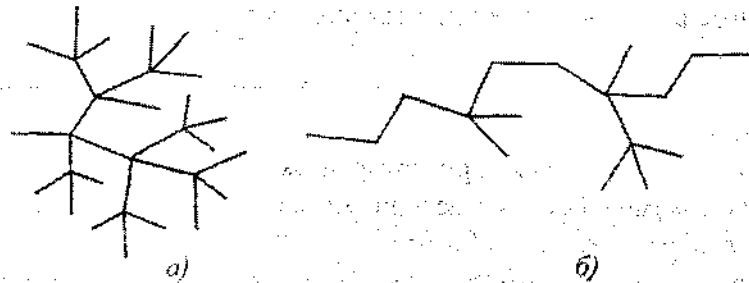
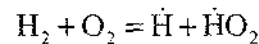


Рис. 2.1. Схематическое изображение реакционных цепей:

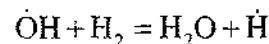
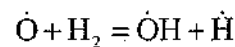
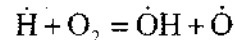
а) разветвление в каждом звене цепи

б) редкое разветвление

Например, при горении водорода в реакции зарождения цепи:



образуется активный атом $\dot{\text{H}}$. В реакции продолжения цепи:



происходит увеличение числа активных атомов, являющихся началом новых цепей.

Разветвленные цепные реакции могут протекать в стационарном режиме, при котором скорость разветвления меньше скорости гибели активных частиц, и в нестационарном, при котором гибель происходит медленнее, чем разветвление. В последнем случае скорость цепной реакции возрастает по экспоненциальному закону и лимитируется только расходом исходных веществ. Переход от стационарного к нестационарному режиму происходит скачкообразно при незначительном изменении условий протекания реакции: температуры, давления или концентрации одного из реагирующих веществ. Такое быстрое ускорение рассматривается как самовоспламенение реакционной смеси или цепной взрыв.

Открытие разветвленных цепных реакций имело огромное значение для создания теории процессов горения. Доказано, что существует два типа воспламенения: тепловое и цепное. Закономерности, установленные в

теории цепных процессов, позволяют эффективно влиять на развитие и подавление процессов горения при пожарах.

Зарождение цепей. Процесс зарождения начальных активных центров играет большую роль в развитии неразветвленных цепных реакций. Он компенсирует убыль активных центров при реакциях обрыва цепи. Этот механизм определяет условия формирования стационарного режима в начальной период накопления активных центров. При небольшой скорости инициирования этот период может быть значительным.

Большинство химических реакций в пламенах отличается значительным запасом энергии активных центров. В этих условиях инициирование активных центров связано с преодолением значительного энергетического барьера.

При этом важную роль играют факторы, обеспечивающие значительную скорость возникновения активных центров: химически активные добавки, излучение, электрический разряд, продукты радиоактивного распада.

Среди факторов, значительно облегчающих генерирование активных центров, следует отметить гетерогенные реакции. В молекулах горючих веществ, адсорбированных на твердой поверхности, межатомные связи ослаблены и для их разрыва требуется меньшая затрата энергии. В этих условиях скорость генерирования активных центров существенно выше, чем в газовом объеме. Энергия активации при гетерогенном взаимодействии компонентов горючей смеси также ниже, чем при гомогенном. Гетерогенное инициирование активных центров в условиях протекания реальных процессов горения представляет собой важный фактор ускоренного достижения стационарного режима при неразветвленных цепных процессах.

Некоторые особенности характеризуют неразветвленные цепные реакции, протекающие с участием атомарных компонентов. В отсутствие примесей, взаимодействующих с активными центрами без регенерации, обрыв цепей становится возможным только при рекомбинации атомов путем тройных соударений и на поверхности.

При любой температуре все газообразные вещества частично диссоциированы. Некоторая часть молекул распадается на атомы. При этом существует равновесие между процессами диссоциации и объединением атомов в молекулы. Степень диссоциации экспоненциально зависит от температуры.

Если в горючей смеси отсутствуют примеси, обрывающие цепи, то концентрация атомарных компонентов реакции практически не изменяется. Вступившие в реакцию атомы тотчас регенерируются в таком же ко-

личестве. Начальное инициирование компенсирует прореагировавшие атомы в том же количестве, что и в нереагирующей системе. Стационарная реакция не влияет на этот процесс. Равновесие одного из компонентов реакции, отличающегося наименее прочной связью между атомами в молекуле, является характерной особенностью подобного режима. Концентрация другого атомарного компонента при этом квазистационарна, но больше равновесной.

При гомогенном инициировании реакций горения стационарный режим установится только спустя некоторый промежуток времени, поскольку диссоциация требует большой энергии активации. В течение этого периода скорость диссоциации превосходит скорость рекомбинации, и в реагирующей системе происходит накопление активных центров. Скорости обоих процессов сравниваются только после увеличения концентрации активных центров до равновесной. Этот промежуток времени называется периодом индукции.

Присутствие в качестве катализатора в зоне реакции твердой поверхности не изменяет состояние термодинамического равновесия. Катализатор в равной степени влияет на прямую и обратную реакции. Активные центры не только зарождаются на твердой поверхности, но и обрываются на ней. Однако присутствие катализатора ускоряет достижение состояния равновесия диссоциации.

Если в горючей смеси присутствуют активные примеси, способные участвовать в реакциях обрыва цепей, то они снижают концентрации активных центров. При этом нарушается равновесная диссоциация одного из исходных компонентов, что замедляет реакцию и может привести к ее прекращению.

Эксперименты показывают, что при инициировании неразветвленной цепной реакции внешним источником (например, источником света) концентрация активных центров на начальном этапе развития процесса горения может существенно превосходить равновесную.

При протекании разветвленных цепных реакций условия начального инициирования оказывают существенное влияние на развитие реакции. У медленно развивающихся процессов добавление частично прореагировавшей смеси к исходной сокращает период индукции и ускоряет момент возникновения пламенного горения.

Продолжение цепей. Характерной особенностью неразветвленных цепных реакций является квазистационарность концентрации активных центров. При отсутствии обрыва цепей активные частицы образуются в

таком же количестве, в котором и расходуются. Новые возникают лишь при начальном инициировании. При равенстве скоростей генерирования активных центров и обрыва цепей устанавливается постоянная концентрация активных центров и стационарный режим реакции. Скорость реакции будет снижаться по мере расходования исходных компонентов.

В случае протекания разветвленной цепной реакции концентрация активных центров в реагирующей системе возрастает независимо от условий их начального инициирования. Реализуется самоускоряющийся режим реакции, имеющий лавинообразный характер. В этом случае для полного превращения исходных компонентов в конечные продукты реакции достаточно одного начального активного центра.

Кинетическое уравнение разветвленной цепной реакции выглядит следующим образом. Изменением концентраций устойчивых исходных компонентов во времени в первом приближении можно пренебречь, а учитывать только более быстрые изменения концентрации активных центров n . Изменения этой скорости определяется скоростью начального инициирования ω_0 и соотношением скоростей реакций разветвления и обрыва цепей. Скорость начального инициирования не зависит от концентрации присутствующих в системе активных центров. Скорости процессов разветвления и обрыва пропорциональны концентрациям активных центров. При этих условиях общий баланс образования и расходования активных центров определяется суммой скоростей процессов инициирования, разветвления и обрыва:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + fn - gn, \quad (2.1)$$

где f и g – константы скоростей реакций разветвления и обрыва.

Обозначив $f - g = \varphi$, получим:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + \varphi n. \quad (2.2)$$

При $\varphi > 0$ производная по времени концентрации активных центров положительна. При этом скорость реакции возрастает во времени. Эта особенность разветвленных цепных реакций обусловлена размножением активных центров при таких режимах, когда скорость реакции разветвления превышает скорость реакции обрыва цепей.

Если до начала реакции система не содержала активные центры, т.е. при $t = 0$, $n = 0$ интегрирование уравнения (2.2) дает:

$$n = \frac{\omega_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (2.3)$$

Суммарная скорость реакции ω определяется скоростью процесса разветвления. Конечные продукты образуются только при этой реакции. На каждый элементарный акт разветвления цепи образуются ν молекул конечного продукта. Из этого следует:

$$\omega = \nu f n = \frac{\nu \omega_0 f}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (2.4)$$

Развитие цепной реакции во времени определяется соотношением констант скоростей реакций разветвления и обрыва цепей f и g . При $f > g$, т.е. при $\varphi > 0$ показатель экспоненты в уравнении (2.4) положителен и реакция неограниченно самоускоряется. В начальный период развития реакции $\varphi t \ll 1$ справедливо соотношение:

$$\omega \approx \nu \omega_0 \cdot f t. \quad (2.5)$$

Вследствие того, что скорость начального инициирования мала, заметное химическое превращение в начальный период отсутствует. Спустя некоторое время величина $e^{\varphi t}$ становится существенно больше единицы. После этого скорость реакции в соответствии с уравнением (2.4) начинает быстро возрастать и достигает очень больших значений, хотя до этого была практически неощутимой.

Наличие периода задержки (периода индукции) при развитии цепной реакции обусловлено необходимостью накопления в реагирующей системе определенного количества активных центров. Только после этого химическое превращение становится заметным.

Величину периода индукции при цепных реакциях определяют соотношения скоростей процессов разветвления и обрыва цепей, а не скорость начального инициирования. В свою очередь скорости реакций разветвления и обрыва обусловлены химическими особенностями каждой реагирующей системы, определяются зависимостями от температуры и концентраций исходных компонентов. Особенность цепных реакций за-

ключается в том, что процессы разветвления требуют значительной энергии активации, тогда как температурный коэффициент константы скорости процесса обрыва близок к нулю. У реакций обрыва цепей всех трех типов: при объемной и гетерогенной рекомбинациях, при взаимодействии радикалов с активными примесями энергии активации равны нулю.

При повышении температуры, общего давления смеси или изменении концентрации реагирующих компонентов возможно такое изменение констант скоростей разветвления и обрыва, при котором реакция переходит от стационарного режима к нестационарному. Особенность этого процесса заключается в скачкообразности перехода от одного режима к другому, в изменении скорости реакции от пренебрежимо малой величины к неограниченно возрастающей.

Протекание некоторых цепных реакций сопровождается образованием промежуточных продуктов, отличающихся сравнительной устойчивостью, но при этом обладающих способностью генерировать активные центры. К таким реакциям относятся, например, реакции горения углеводородов, в качестве промежуточных продуктов при которых образуются перекиси и альдегиды. Это приводит к разветвлениям цепи. Однако, вследствие относительной устойчивости промежуточных продуктов ускорение реакции растягивается во времени. Подобные замедленные разветвления цепей называются вырожденными.

Цепные реакции с обычным радикальным механизмом разветвления, как правило, из-за высокой активности радикалов протекают достаточно быстро. Образующиеся радикалы либо инициируют быстро ускоряющуюся реакцию, либо рекомбинируют и выходят из процесса.

Обрыв цепей. Активная частица, как и всякая газовая молекула, совершает внутри реагирующей системы хаотические движения, сталкиваясь с другими молекулами. При этом существует определенная вероятность при каком-то столкновении взаимодействия с другой активной частицей или молекулой и образования новой активной частицы, продолжающей путь предыдущей. Развитие цепи реакции аналогично броуновскому движению инертных молекул, хотя перенос активных центров сопровождается химической реакцией. На пути развития цепи чередуются активные центры двух или более типов.

Цепь реакций продолжается до момента, когда активная частица не вступит в реакцию без регенерации. В этом случае происходит так называемый обрыв цепи. Процессы обрыва играют большую роль в кинетике цепных реакций. Возможны два типа реакций, ведущих к гибели активных центров:

- гомогенный обрыв (гибель в объеме реагирующей смеси);
- гетерогенный обрыв (гибель на твердой поверхности)

Гомогенный обрыв цепей возможен при одном из двух процессов: при рекомбинации радикалов или при взаимодействии различных химически активных компонентов с активными центрами без регенерации последних.

Гетерогенный обрыв цепей происходит на частицах сажи, образующейся при горении, или на поверхности твердых горящих материалов. Обрыв цепей на твердой поверхности можно рассматривать как диффузию активных центров из газовой смеси к этой поверхности, на которой они исчезают. Механизм рекомбинации на твердой поверхности заключается в том, что активная частица, обладающая повышенной реакционной способностью, сорбируется* на поверхности. Сорбированные на соседних участках радикалы рекомбинируют между собой, поскольку для этого процесса не существует энергетических и пространственных препятствий. Образовавшиеся в результате рекомбинации молекулы устойчивых соединений не участвуют больше в развитии цепной реакции.

Однако не каждое соударение активной частицы с твердой поверхностью приводит к ее адсорбции. Возможно ее отражение от поверхности. Вероятность адсорбции активного центра твердой поверхностью называется коэффициентом аккомодации. Этот коэффициент является характеристикой химического сродства активной частицы и поверхности. В практически важных случаях активная частица после отражения от стенки не удаляется от нее далеко. Существует вероятность новых соударений со стенкой до тех пор, пока не произойдет ее аккомодация. Из-за этого процесса в определенных условиях скорость реакции практически не зависит от коэффициента аккомодации. Процесс протекает таким образом, как ес-

* Сорбция – поглощение твердым телом (или жидкостью) вещества из окружающей среды. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбатом. Различают поглощение всей массой сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем (адсорбция). Сорбция, обусловленная взаимодействием химического типа между поверхностью твердого сорбента и сорбатом называется хемосорбцией.

ли бы обрыв цепи происходил при каждом соударении. Концентрацию активных центров у поверхности можно принимать равной нулю.

При отсутствии в реагирующей смеси активных примесей обрыв цепей может происходить либо на твердых поверхностях, либо гомогенно путем рекомбинации радикалов в объеме. При реальных пожарах реализуется, в основном, второй путь.

Определенное влияние на кинетику цепных реакций оказывают добавки в реагирующую систему инертных газов. Инертные добавки увеличивают число соударений с активными частицами, увеличивают вероятность обрыва цепей и, соответственно, тормозят общую реакцию.

Более эффективное торможение цепных реакций достигается при введении в реагирующую смесь химически активных добавок – ингибиторов. Ингибиторы взаимодействуют с активными центрами, ведущими реакцию, обрывая цепи. Кинетика реакции в ингибированной смеси определяется условиями конкуренции ингибитора и основных компонентов реакции при взаимодействии с активными центрами. При высокой эффективности ингибитора и умеренной скорости генерирования новых активных центров уже небольшие добавки ингибитора могут полностью подавлять протекание цепной реакции.

Процессы ингибирования имеют большое значение в практике пожаровзрывобезопасности. Использование ингибиторов позволяет эффективно влиять на процессы горения.

2.2. Химические процессы при горении водорода

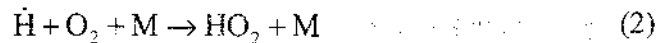
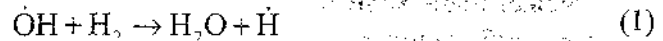
Взаимодействие молекулы водорода с молекулой кислорода протекает сложным путем через ряд последовательных стадий. В настоящее время твердо установлено, что горение водорода происходит по цепному механизму, причем роль активных центров играют частицы \dot{H} , \dot{O} , \dot{OH} , \dot{HO}_2 . Последовательность и значение элементарных реакций при горении водорода описаны очень подробно для различных условий возникновения и развития водородных пламен.

Наиболее подробный анализ процесса горения водорода в режиме самовоспламенения экспериментальным и расчетным методами выполнен профессором А. Н. Баратовым. Им предложена следующая схема процесса, включающая четырнадцать основных элементарных реакций:

– зарождение активных центров происходит по реакции



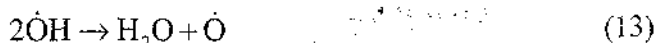
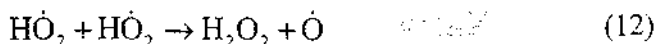
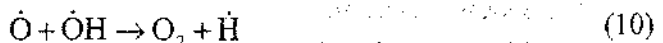
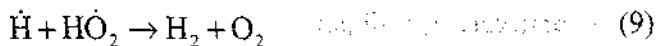
– продолжение цепей по реакциям



– разветвление цепей



– обрыв цепей



Концентрация атомов водорода в начальной стадии процесса самовоспламенения составляет незначительную часть от начального содержания водорода. При развитии цепной реакции скорость превращения молекулярного водорода становится столь высокой, что он расходуется за сотые доли секунды.

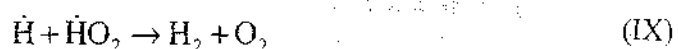
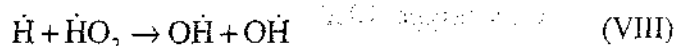
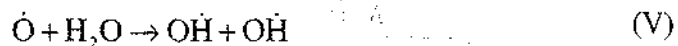
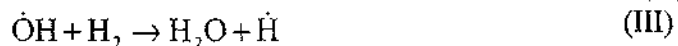
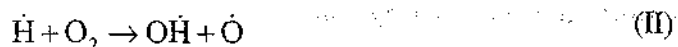
2.3. Химические реакции при горении оксида углерода

Взаимодействие оксида углерода с кислородом представляет собой важнейшую для процессов горения реакцию. Протекание этой реакции во

многих случаях определяет закономерности горения углеродсодержащих веществ. Для реакции характерен разветвленный цепной механизм. Она отличается рядом особенностей.

Длительное время существовало убеждение, что абсолютно сухая смесь CO и O₂ не может воспламениться и гореть. Однако тщательно поставленные опыты, в которых отсутствие воды контролировалось с помощью масс-спектрографа, показали, что воспламенение возможно и для сухой смеси. При этом следует отметить, что присутствие в системе CO + O₂ паров воды или водорода активизирует процесс воспламенения и горения за счет увеличения количества возможных активных центров. Ускоряющее действие воды особенно заметно при малых ее концентрациях.

Горение оксида углерода в присутствии паров воды или небольших добавок водорода происходит с участием следующих элементарных процессов:



Радикалы, $\dot{\text{H}}\text{O}_2$, образующиеся по реакции (VI), могут продолжать цепь (реакция VIII) или приводить к ее обрыву по реакция (IX–XII).

Для оценки условия перехода медленного окисления CO в цепной взрыв оценим вероятность обрыва цепи через радикал $\dot{\text{H}}\text{O}_2$, при этом учтем, что роль реакций (X) и (XI) в обрыве цепи будет несущественной по

сравнению с реакцией (IX), поскольку константы скоростей процессов (IX–XI) при температурах порядка 1000К близки между собой, но концентрации радикалов \dot{O} и \dot{OH} значительно меньше концентрации атомов водорода, поскольку радикалы \dot{O} и \dot{OH} обладают большей химической активностью. Поэтому вероятность δ обрыва цепи через радикал HO_2 может быть записана в виде:

$$\delta = \frac{K_9}{K_8 + K_9} \quad (2.6)$$

где K_8 и K_9 – константы скоростей соответствующих реакций.

При дальнейшем анализе будем рассматривать лишь систему реакций (I–VII), считая реакцию (VI) обрывом цепи с эффективной константой скорости $K_{\text{эфф}} = 2K_6 \cdot \delta$. Присутствие множителя 2 в этом выражении обусловлено тем, что в результате протекания последовательных процессов (VI) и (IX) происходит гибель двух активных центров-атомов \dot{H} . Исходя из этого, получено следующее условие перехода окисления CO в цепной взрыв:

$$\frac{K_2}{1 + \frac{K_7 [O_2] [M]}{K_4 [H_2] + K_5 [H_2O]}} \geq K_6 [M] \frac{K_9}{K_8 + K_9} \quad (2.7)$$

При температуре 1000К $K_7 [M] / K_5 \approx 10^{-1} K_7$ и $K_7 [M] / K_4 \approx 10^{-3}$. Поэтому при условии, когда

$$[H_2] > 10^{-3} [O_2]$$

или

$$[H_2O] > 10^{-1} [O_2]$$

влияние величины

$$\frac{K_7 [O_2] [M]}{K_4 [H_2] + K_5 [H_2O]}$$

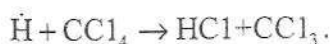
на решение уравнения (2.7) будет слабым.

В случае $[H_2] \gg 10^{-3} [O_2]$ или $[H_2O] \gg 10^{-1} [O_2]$ (что наблюдается в реальных пламенах CO), уравнение (2.7) преобразуется к виду:

$$K_2 - K_6 [M] \frac{K_9}{K_8 + K_9} \geq 0. \quad (2.8)$$

Таким образом, условие горения оксида углерода в воздухе в значительной степени определяется присутствием и закономерностями горения водорода. Окисление CO по реакции (I) зависит от концентрации радикалов OH, образующихся в реакциях с участием водорода.

Особенность реакции горения оксида углерода заключается в ее резком торможении при введении в реагирующую систему малых добавок веществ, обладающих высоким сродством к атомам водорода. Такими веществами, ингибирующими горение CO, являются галоиды и галоидпроизводные углеводородов. Их ингибирующее действие обусловлено обрывом реакционных цепей при взаимодействии с атомами водорода по реакции



2.4. Горение углеводородов

Рассмотрение процессов горения водорода и оксида углерода показывает сложность механизма реакции горения. В случае H_2 и CO реакция протекает как цепная с участием множества элементарных стадий и промежуточных продуктов. Поэтому естественно ожидать, что механизм реакций горения более сложных по строению веществ – углеводородов еще более сложен и эффекты, сопровождающие процессы воспламенения и горения этих соединений более многообразны.

Имеющиеся в настоящее время сведения о природе химических превращений углеводородов в процессе их горения позволяют с некоторым приближением объяснить наблюдаемые эффекты.

Установлено, что в углеводородных пламенах, наряду с уже известными активными частицами \dot{H} , \dot{O} , \dot{OH} , присутствует большое количество промежуточных продуктов более сложного строения. В ряде случаев они становятся источниками зарождения новых цепей. Основную роль в процессах воспламенения и горения углеводородов играют следующие типы промежуточных соединений:

1. Углеводородные радикалы, представляющие собой молекулу углеводорода, у которой удалены один или несколько атомов водорода. Эти остатки называются алкилами (CH_3 – метил; C_2H_5 – этил; C_3H_7 – пропил и т.д.). Из-за высокой реакционной способности алкилы в свободном виде длительно не существуют. Присутствуют в пламенах в виде промежуточных продуктов. При взаимодействии с другими молекулами ведут себя как самостоятельная структурная группа. Углеводородные радикалы обычно изображают буквой R.

2. Перекиси – соединения общей формулы $\text{R-O-O-R}'$.

3. Альдегиды – соединения типа

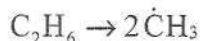


Простейшими альдегидами являются муравьиный (формальдегид)

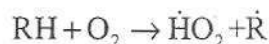
$\text{HC} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{<} \text{H} \end{array}$ и уксусный (ацетальдегид) $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{<} \text{H} \end{array}$. Эти вещества все-

гда присутствуют в продуктах неполного сгорания углеводородов.

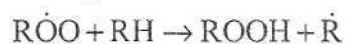
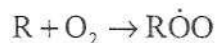
Зарождением цепи при горении углеводородов может стать любая реакция, в которой образуются углеводородные радикалы. Это может быть реакция разложения молекулы этана с образованием двух свободных метильных групп:



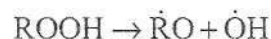
или реакция углеводорода с кислородом:



Продолжение цепей происходит в результате реакций образования перекисей или гидроперекиси:

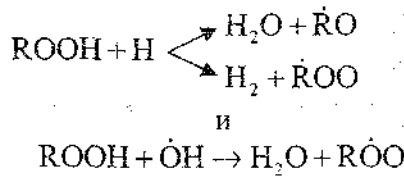


Разветвление цепей осуществляется при разложении гидроперекиси:



Приведенная последовательность реакций приводит к постепенному увеличению в реагирующей системе концентрации перекисных соединений.

Одновременно с накоплением перекисей, радикалов OH и $\dot{\text{H}}$ начинают идти параллельные реакции:



Эти реакции экзотермичны; при их протекании выделяется большое количество тепла.

При повышении температуры реагирующей смеси роль активных центров переходит от одних промежуточных продуктов к другим в следующем порядке: гидроперекиси алкилов, ацильные гидроперекиси, формальдегиды.

Экспериментальные исследования изменения состава реагирующей смеси во времени в высокотемпературной области ($600\text{--}800^\circ\text{C}$) показывают, что процесс превращения исходных углеводородов в конечные продукты горения CO_2 и H_2O разделен на две стадии: на первой, протекающей с очень высокой скоростью, происходит окисление углеводородов до CO . На второй, медленной, стадии CO окисляется до CO_2 . Отсюда следует очень важный вывод: многие закономерности горения углеводородов могут быть объяснены особенностями горения оксида углерода.

2.5. Горение углерода

Горение углерода протекает по механизму гетерогенного процесса, специфика которого заключается в том, что химическую стадию нельзя рассматривать изолированно от процесса переноса газообразного окислителя (кислорода воздуха) из окружающего пространства к поверхности горящего твердого тела. Скорость горения оказывается зависящей как от химических свойств углерода, так и от характеристик, определяющих процесс подвода кислорода к поверхности топлива. Поступление кислорода в зону горения осуществляется посредством диффузии и поэтому

зависит от многих факторов: формы и размеров горящего тела, движения газовой среды, коэффициентов диффузии кислорода и продуктов реакции как в пространстве над поверхностью топлива, так и в трещинах и порах, содержащихся в угле и коксе в значительных количествах.

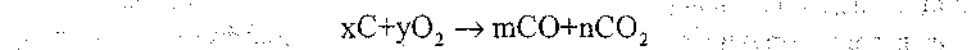
Для иллюстрации особенностей гетерогенного горения углерода рассмотрим поведение отдельного кусочка угля, помещенного в нагретую до температуры 900°C печь. В начальный момент горение угля будет происходить за счет кислорода, находящегося вблизи его поверхности. После его израсходования вокруг накаленной поверхности образуется слой продуктов горения – CO_2 . Скорость горения снизится, и процесс мог бы прекратиться, если бы не было поступления кислорода из более удаленных областей газового пространства.

Это поступление происходит посредством диффузии, и скорость горения будет определяться величиной диффузионного потока. Интенсивность диффузии в значительной степени зависит от интенсивности и характера движения газовой среды вблизи горячей поверхности. Скорость химической реакции определяется главным образом температурой. Гетерогенные реакции, так же, как и гомогенные, подчиняются закону Аррениуса.

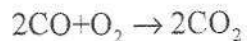
При высокой температуре реакция окисления углерода протекает очень быстро, и суммарная скорость процесса будет лимитироваться диффузией кислорода к поверхности.

Таким образом, процесс горения углерода состоит из двух разных по природе процессов: процесса переноса кислорода воздуха из газового пространства к месту его потребления и процесса его химического взаимодействия с поверхностью твердого углерода. Оба эти процесса взаимосвязаны, но для каждого характерны свои закономерности. Наиболее важным из этих процессов является процесс потребления кислорода, для которого характерно многообразие химических реакций.

Механизм сложной реакции соединения кислорода с углеродом заключается в образовании одновременно двух окислов CO и CO_2 через промежуточный физико-химический комплекс вида C_xO_y , который затем расщепляется на CO и CO_2 . Соотношение между этими окислами зависит от условий горения. Соответственно этому уравнение реакции горения углерода может быть записано следующим образом:



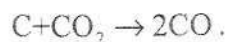
Затем протекает гомогенная реакция горения оксида углерода:



механизм которой рассмотрен в разделе 2.3.

Эта реакция может протекать как вблизи углеродной поверхности, так и внутри угольной массы, в ее порах и трещинах.

Другая реакция является гетерогенной реакцией между накалившимся углеродом и диоксидом углерода:



Она протекает с заметной скоростью в местах, где наблюдается нехватка кислорода, но где достаточно высока температура углерода.

Совокупность протекания описанных реакций определяет состав продуктов горения углерода.

Глава 3.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Горение в горючих смесях может возникнуть в результате их самовоспламенения, зажигания внешним источником или самовозгорания. Если процессы самовоспламенения и зажигания характерны для веществ, находящихся в газообразном, жидком или твердом состоянии, то самовозгорание характерно для твердых материалов (особенно находящихся в мелкораздробленном состоянии) или высококипящих жидкостей, распределенных на материалах с развитой поверхностью.

3.1. Самовоспламенение. Стационарная теория

Стационарная теория самовоспламенения (теория теплового взрыва) объясняет наличие критических условий самовоспламенения. В этой теории рассматривается стационарное в тепловом отношении состояние реагирующей системы «горючее вещество – окислитель», при котором теплоотвод от системы равен тепловыделению. Теория позволяет определить условия достижения критического состояния. При этом для решения задачи используется модель реакции нулевого порядка, характеризующаяся отсутствием расщедования в процессе реагирования исходных продуктов.

Тепловая теория самовоспламенения разработана академиком Н. Н. Семеновым. Она заключается в следующем. Предположим, в сосуде объемом V находится горючая смесь. Температура стенок сосуда поддерживается постоянной и равна T_0 . При температуре смеси T в ней будет протекать химическая реакция со скоростью ω , подчиняющаяся закону Аррениуса:

$$\omega = K_0 \cdot C^n e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.1)$$

где C – концентрация кислорода, n – порядок реакции, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации.

При величине теплового эффекта реакции равным q скорость выделения тепла q_1 реагирующей со смесью составит:

$$q_1 = q \cdot K_0 \cdot c^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.2)$$

Часть выделившегося тепла пойдет на нагревание смеси, а остальное тепло будет отводиться в окружающую среду. Количество отводимого тепла q_2 равно:

$$q_2 = \alpha(T - T_0) \cdot S, \quad (3.3)$$

где α – коэффициент теплоотвода, S – поверхность стенок сосуда, в котором заключена смесь.

Для выяснения условий самовоспламенения рассмотрим *рис 3.1*. На этом графике по горизонтальной оси отложена температура смеси, а по вертикальной – количество тепла, выделяющегося и отводимого в единицу времени. Три наклонных прямых $q_2(T)$ соответствуют трем значениям начальной температуры.

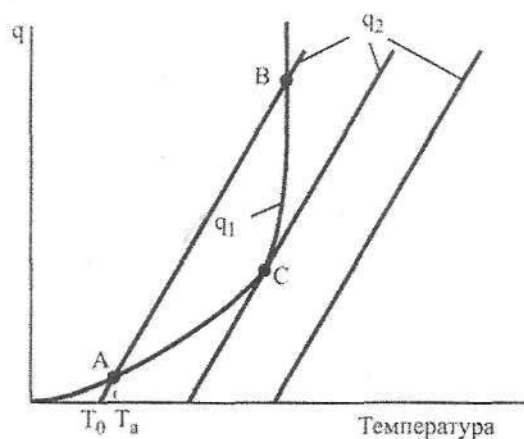


Рис. 3.1. Тепловыделение q_1 и теплоотвод q_2 при химической реакции смеси в сосуде объемом V

При установившемся состоянии реагирующей смеси тепловыделение от реакции q_1 будет равно теплоотводу q_2 . Соответствующая этому состоянию температура будет равна абсциссе точек пересечения кривых $q_1(T)$ и $q_2(T)$. Из *рис. 3.1* видно, что кривые тепловыделения и теплоотвода иногда пересекаются в двух точках, а иногда – в одной.

Рассмотрим первый случай – пересечение в двух точках. Смесь с начальной температурой T_0 за счет теплоты реакции будет нагреваться до

равновесного состояния, отображаемого точкой С (при этом температура реагирующей смеси равна T_a). Это состояние системы будет устойчивым, поскольку дальнейшее повышение температуры сопровождается превышением теплоотвода над тепловыделением. Вторая точка пересечения кривых В лежит в области более высоких температур и тепловой режим системы в этом случае будет неустойчивым. При отклонении от состояния, отвечающего точке В, система в прежнее состояние уже не возвратится, а будет все более отклоняться от него.

При увеличении начальной температуры стенок сосуда T_0 прямая, характеризующая теплоотвод, будет смещаться вправо, а температура реагирующей смеси T_a будет непрерывно и плавно возрастать. При некоторой температуре T_{cs} кривые $q_1(T)$ и $q_2(T)$ соприкасаются (точка С), что физически означает равенство при этой температуре величин тепловыделения и теплоотвода. Точка С характеризует граничные условия существования стационарного режима. При незначительном повышении температуры стенки сосуда по сравнению с T_{cs} тепловыделение будет превышать теплоотвод и произойдет резкое увеличение температуры реагирующей смеси.

Явление, заключающееся в переходе от медленно протекающей реакции, сопровождающейся незначительным разогревом, к бурному прогрессивно ускоряющемуся выгоранию смеси, называется самовоспламенением. В научной литературе его часто называют явлением «теплового взрыва».

Рассмотрим количественные соотношения, характеризующие процесс самовоспламенения газовых смесей.

В точке касания кривых тепловыделения и теплоотвода величины q_1 и q_2 , а также их производные по температуре равны. Таким образом, для критического условия существования смеси можно записать:

$$K_0 \cdot V \cdot q \cdot c^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{cs}}\right) = \alpha \cdot (T_{cs} - T_0) \cdot S \quad (3.4)$$

$$K_0 \cdot V \cdot q \cdot c^n \cdot \frac{E}{RT_{cs}^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{cs}}\right) = \alpha \cdot S \quad (3.5)$$

Разделив левые и правые части уравнений, получим:

$$\frac{E}{RT_{cs}^2}(T_{cs} - T_0) = 1 \quad (3.6)$$

или

$$T_{cs}^2 - \frac{E}{R}T_{cs} + \frac{E}{R}T_0 = 0 \quad (3.7)$$

Отсюда

$$T_{cs} = \frac{E}{2R} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4R}{E} T_0} \right) \quad (3.8)$$

Температуре самовоспламенения в формуле (3.8) соответствует знак минус перед значением квадратного корня.

Установлено, что $T_0 \ll \frac{E}{2R}$. Поэтому подкоренное выражение в

формуле (3.8) можно заменить разложением в ряд и с достаточной точностью ограничиться тремя первыми членами разложения. Тогда получаем:

$$T_{cs} = \frac{E}{2R} \left[1 - \left(1 - \frac{2RT_0}{E} - \frac{2R^2T_0^2}{E^2} \right) \right] \quad (3.9)$$

И окончательно:

$$T_{cs} = T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \quad (3.10)$$

Многочисленными экспериментами установлено, что величина $\frac{RT_0^2}{E}$ не превышает нескольких процентов от значения T_0 . Поэтому, не делая заметной ошибки, можно принять:

$$T_{cs} = T_0$$

С учетом этого, формула (3.5) может быть представлена в виде:

$$q \cdot K_0 \cdot V \cdot c^n \cdot e^{\frac{E}{RT_{cs}}} = \frac{\alpha \cdot S \cdot RT_{cs}^2}{E} \quad (3.11)$$

Соотношение (3.11) устанавливает связь, между составом горючей смеси и величиной температуры самовоспламенения. Если принять поря-

док реакции $n = 2$, то зависимость между C и $T_{св}$ отражается кривой, показанной на рис. 3.2 и ограничивающей область самовоспламеняющихся смесей.

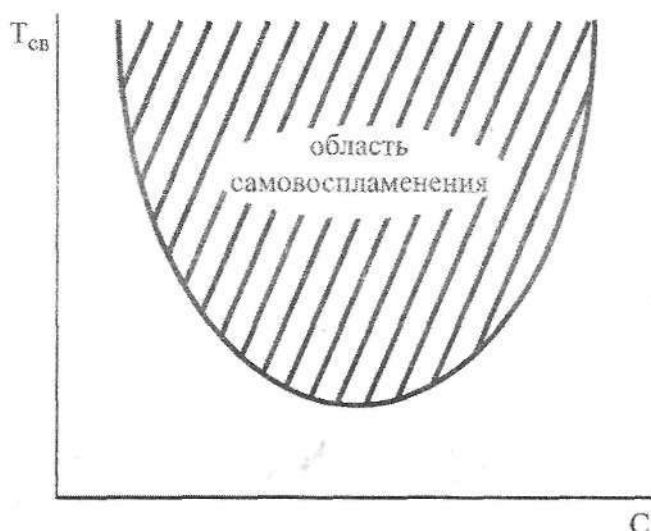


Рис. 3.2. Зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси при постоянном давлении

Теория, в полном согласии с экспериментом, показывает, что не любая смесь горючего с окислителем может самовоспламениться. Самовоспламеняются лишь смеси, состав которых находится в пределах соответствующих концентраций.

В настоящее время установлено, что при самовоспламенении могут преобладать тепловые, либо цепные процессы. При дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением вопросов, относящихся к тепловой теории.

Величина температуры самовоспламенения зависит от химического строения веществ и находится в области достаточно высоких температур:

Вещество	Температура самовоспламенения, °С
Метан	535
Этан	515
Пропан	465

Бутан	405
Пентан	285
Гексан	235
Этилен	540
Аммиак	650
Бензол	535
Сероуглерод	105

3.2. Зажигание

Зажигание, как и самовоспламенение, характеризует условия возникновения горения. Эти явления имеют одинаковую природу, описываются одними и теми же дифференциальными уравнениями.

В случае самовоспламенения подводимое к реагирующей системе тепло распределяется по всему объему этой системы. Реакция горения при самовоспламенении протекает практически одновременно во всем объеме системы, а начальный очаг горения возникает в ее центре, где потери тепла минимальны. Одним из наиболее важных параметров при самовоспламенении является объем реагирующей смеси, поскольку от этого параметра существенно зависит отвод тепла в окружающее пространство.

При зажигании* в отличие от самовоспламенения нагревается не большой объем горючей смеси. Зажигание, т. е. инициирование горения может быть осуществлено накаливаемым телом, пламенем или электрической искрой. Механизм процесса зажигания близок к механизму самовоспламенения, но более сложен. Критические условия зажигания зависят от свойств горючей смеси, от свойств источника зажигания и от начальных условий распространения пламени.

Основной отличительной особенностью зажигания является протекание реакции окисления, инициируемое локальным источником тепла, а не путем накопления тепла в системе за счет реализации химической реакции. Для процесса зажигания определяющим является наличие большой разности температур между горючей системой и источником зажигания. Размеры системы играют второстепенную роль.

Для выяснения механизма зажигания рассмотрим схему, предложенную Вант-Гоффом (рис. 3.3). Зависимости, представленные на этом

* В теории горения процесс зажигания горючей смеси часто обозначается терминами «вынужденное зажигание» и «вынужденное воспламенение».

рисунке, характеризуют изменение температуры среды при попадании в нее накаливаемого шарика. Линии a_1 , a_2 и a_3 отражают изменение температуры инертной среды, линии b_1 , b_2 и b_3 – горючей.

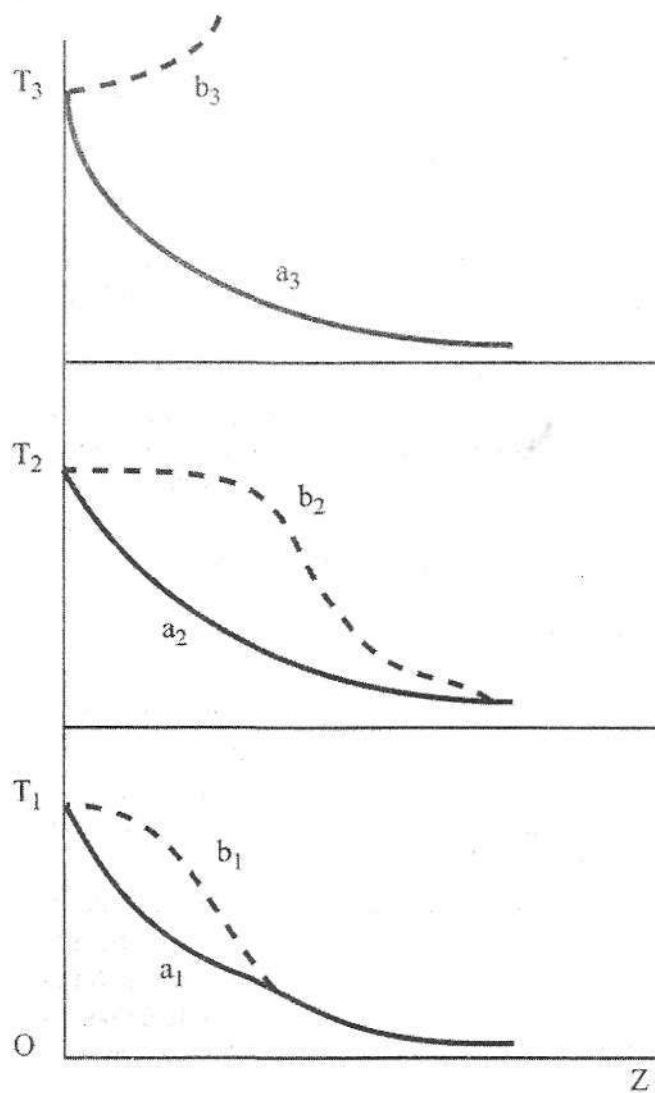


Рис. 3.3. Изменение температуры смеси в зависимости от температуры поверхности шарика

Вначале, температура T_1 поверхности шарика, играющего роль источника зажигания, выше температуры газовой смеси, но ниже той температуры, при которой происходит воспламенение смеси. В этом случае распределение температуры T вблизи поверхности шарика изобразится кривой a_1 (для инертной среды) и кривой b_1 – для горючей. Кривая b_1 располагается несколько выше a_1 за счет тепловыделения в горючей среде.

Если повысить температуру шарика $T_2 > T_1$, то в инертной среде она будет понижаться быстрее, чем в предыдущем случае. Ее снижение характеризует кривая a_2 . В реагирующей смеси, благодаря возрастанию скорости реакции с повышением темпе-

ратуры, кривая $T(Z)$ вблизи поверхности шарика будет снижаться медленнее, чем в предыдущем случае. Но величина этой температуры еще не достаточна для возбуждения реакции горения. Температура T_2 является критической температурой, аналогичной температуре самовоспламенения. При повышении температуры поверхности шарика выше критической, например до температуры T_3 , в горючей смеси инициируется горение. При этом поверхность уже не участвует в процессе, а определяющими становятся свойства горючей смеси.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что критическая температура при зажигании выше, чем при самовоспламенении. Это связано с быстрым падением температуры газовой смеси по мере удаления от поверхности нагретого тела. При этом концентрация горючего компонента вблизи поверхности вследствие протекания химической реакции оказывается ниже, чем в остальном объеме. В экспериментах наблюдаются ситуации, когда около нагретого тела реакция протекает, но далее пламя не распространяется.

Математическое описание процесса зажигания выполнено академиком Я. Б. Зельдовичем. Для этого использована следующая модель: горючая газовая смесь заключена между двумя бесконечными плоскими параллельными стенками. Одна стенка имеет температуру T_s , а вторая – T_0 (при этом $T_s > T_0$). Стационарное распределение температуры в газовой смеси устанавливается только в том случае, когда температура нагретой стенки не превышает критическую величину и около нее не происходит химическая реакция. При критических условиях, по аналогии с процессом самовоспламенения

$$\left(\frac{dT}{dZ}\right)_{CT} = 0, \quad (3.12)$$

где Z – расстояние от нагретой стенки; индекс «СТ» указывает на то, что градиент температуры относится к слою газа у поверхности стенки.

Распределение температуры в газе описывается уравнением теплопроводности, которое для рассматриваемого случая имеет вид:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dZ^2} + q \cdot \omega = 0, \quad (3.13)$$

где λ – коэффициент теплопроводности газовой смеси, q – тепловой эффект, ω – скорость реакции.

Скорость реакции зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$\omega = K_0 \cdot C^h \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (3.14)$$

Введем новую переменную

$$y = \frac{dT}{dZ}$$

и уравнение (3.13) запишем так:

$$y \frac{dy}{dT} = -\frac{q \cdot \omega}{\lambda}, \quad (3.15)$$

Интегрируя (3.15), получим:

$$y_2 = \sqrt{\frac{2}{\lambda} \cdot q \cdot \int_{T_0}^{T_s} \omega(T) \cdot dT}. \quad (3.16)$$

Отсюда следует, что поток тепла в газовой смеси отвечает соотношению:

$$q_2 = \lambda \frac{dT}{dZ} = \lambda \sqrt{\frac{2}{\lambda} q \int_{T_0}^{T_s} \omega \cdot dT}. \quad (3.17)$$

Поскольку скорость реакции зависит от температуры, то реакция в газовой смеси между стенками будет в основном протекать в узком слое δ , прилегающем к нагретой стенке. Внутри этого слоя величина $T_s - T$ при условиях, близких к критическим, будет мала по сравнению с T .

Поэтому, можно принять:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s \left(1 - \frac{T_s - T}{T_s}\right)} = \frac{1}{T_s} \left(1 + \frac{T_s - T}{T_s}\right) \quad (3.18)$$

и что

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot e^{-\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T)}. \quad (3.19)$$

Подставляя (3.19) в (3.15), интегрируя и принимая во внимание, что при критических условиях зажигания выполняется условие $\left(\frac{dT}{dZ}\right)_{c_m} = 0$,

получим:

$$y = \frac{dT}{dZ} = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \omega(T_s) \frac{RT_s^2}{E} \left[1 - \ell \frac{T_s - T}{RT_s^2} E \right]}. \quad (3.20)$$

Эксперимент показывает, что величина

$$\exp \left[-\frac{(T_s - T)E}{RT_s^2} \right]$$

при изменении $T_s - T$ на десятки градусов меняется в узких пределах: от 1 до 0,4. Следовательно, значение y вне зоны δ незначительно отличается от величины

$$y = \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \omega(T_s) \frac{RT_s^2}{E}}.$$

Таким образом, тепловой поток из зоны реакции будет равен:

$$q_2 = \lambda \sqrt{\frac{2q}{\lambda} \omega(T_s) \frac{RT_s^2}{E}}. \quad (3.21)$$

Величину этого теплового потока при установившемся состоянии можно представить в упрощенном виде:

$$q_2 = \lambda \frac{T_s - T}{d}. \quad (3.22)$$

Отсюда следует, что при стационарном режиме выполняется следующее равенство:

$$\sqrt{\frac{2q}{\lambda} \omega(T_s) \frac{RT_s^2}{E}} = \frac{T_s - T}{d}. \quad (3.23)$$

Соотношение (3.23) устанавливает зависимость критических величин и условий, при которых реализуется зажигание, от размеров сосуда.

Зажигание искрой горючей смеси представляет собой более сложное явление, чем зажигание нагретым телом. В искре происходит интенсивное местное возбуждение молекул и их ионизация. Одновременно искра в зоне своего действия вызывает сильное повышение температуры газа. В упрощенном виде искру можно представить как накалившее газобразное тело.

При зажигании искрой для каждой горючей смеси существует некоторая минимальная мощность искры, при которой смесь воспламеняется. Эта мощность зависит от состава смеси, давления и температуры. Характер этой зависимости от состава смеси показан на рис. 3.4. Он одинаков для всех горючих газов и паров. Наименьшая величина энергии требуется для зажигания смесей стехиометрического состава. Эта величина называется минимальной энергией зажигания. Значения минимальной энергии зажигания для некоторых газов приведены в табл. 3.1.

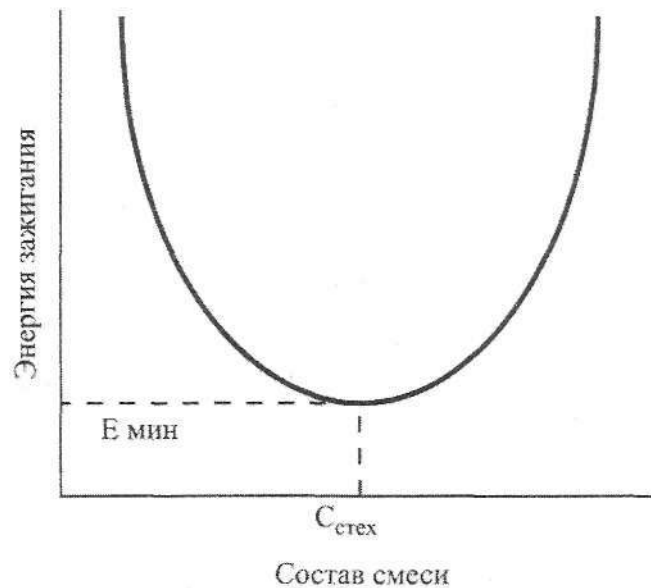


Рис. 3.4. Зависимость энергии зажигания от состава смеси
 $C_{стех}$ — стехиометрический состав; $E_{мин}$ — минимальная энергия зажигания

Таблица 3.1

Минимальная энергия зажигания

Вещество	$E_{\text{мин}}$, мДж
Метан	0,28
Этан	0,24
Пропан	0,25
Бутан	0,25
Гексан	0,25
Аммиак	680
Этилен	0,12
Водород	0,017

3.3. Самовозгорание

Процесс самовозгорания принципиально не отличается от процесса самовоспламенения. Оба этих процесса характеризуются одинаковыми закономерностями возникновения и развития.

Разделение этих процессов условно. Оно основано на величине температуры начала их развития. Если процесс возникновения горения в отсутствие внешнего источника начинается при температуре выше 100 °С, его обычно называют самовоспламенением, если при температуре ниже 100 °С – самовозгоранием.

Самовозгораться могут вещества в различном агрегатном состоянии: газы, жидкости и твердые. Самовозгорающиеся при нормальной температуре газы называются пирофорными.

Если температура реагирующей системы меньше температуры окружающей среды, то для развития процесса самовозгорания необходимо наличие прогрева, протекающего в четыре стадии (рис. 3.5):

1. Прогрев системы от внешнего источника тепла в результате теплообмена с окружающей средой. Выделением тепла за счет химической реакции на этой стадии пренебрегается.

2. Прогрев вещества за счет внешнего и внутреннего источника. Внутренним источником является тепло от начавшейся химической реакции.

3. Саморазогрев системы за счет химической реакции с теплопотерями в окружающую среду.

4. Адиабатический саморазогрев системы.

Анализ этих стадий наиболее удобно выполнить по схеме, разработанной профессором В. И. Горшковым, введя безразмерные переменные температуры θ

$$\theta = \frac{E}{RT_*} (T - T_*) \quad (3.24)$$

и времени τ

$$\tau = \frac{Q \cdot \rho \cdot E \cdot K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_*}}}{c \cdot R \cdot T_*^2} \cdot t \quad (3.25)$$

где T_* – температура в точке касания кривых тепловыделения и теплоотвода по диаграмме Семенова (рис. 3.1, точка C); T – текущая температура; Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг·K; ρ – плотность материала, кг/м³; K_0 – предэкспоненциальный множитель, 1/с; c – теплоемкость материала, Дж/кг K; t – текущее время, с.

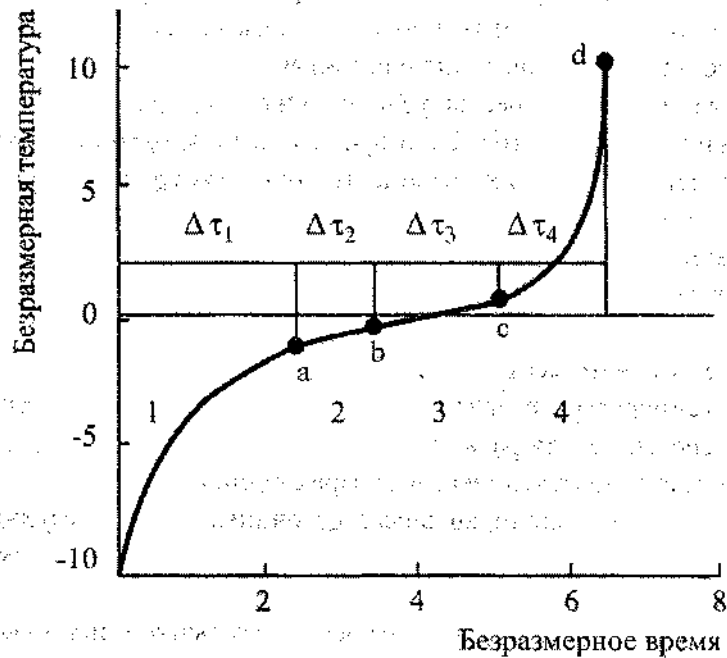


Рис. 3.5. Изменение температуры системы при наличии стадии прогрева (точками отмечены границы стадий)

Схема профессора В. И. Горшкова предполагает оценку периода индукции – промежутка времени от начала процесса до самовозгорания. Период индукции представляет собой сумму времен $\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4$ (рис. 3.5). Общее выражение для периода индукции имеет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = e^\theta + \theta_0 - \theta, \quad (3.26)$$

где θ_0 – безразмерная температура окружающей среды

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*).$$

Для стадии прогрева 1 при отсутствии химической реакции в соответствии с формулой (3.26) можно записать

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \theta_0 - \theta, \quad (3.27)$$

интегрирование которого с учетом начальных условий $\tau = 0$ и $\theta = \theta_H$ дает:

$$\Delta\tau_1 = e_H \frac{\theta_0 - \theta_H}{\theta_0 - \theta_a}, \quad (3.28)$$

где θ_a – неизвестная пока температура в точке a на диаграмме – рис. 3.5.

Для расчета времени прогрева системы на стадии 2 экспоненту в уравнении (3.26) нужно разложить в ряд в окрестности точки $\theta = \theta_0$ и, ограничившись линейной частью ряда, получить

$$l^\theta = l^{\theta_0} (1 + \theta - \theta_0). \quad (3.29)$$

При подстановке соотношения (3.29) в формулу (3.26) имеем

$$\frac{d\theta}{d\tau} = e^{\theta_0} - (e^{\theta_0} - e)\theta_0 + (e^{\theta_0} - e)\theta. \quad (3.30)$$

Для определения неизвестных значений температур на границах стадий учтем, что на границах этих участков равны не только температуры вещества, но и их производные по времени. Поэтому с учетом уравнений (3.27) и (3.30), для точки a справедливо соотношение

$$\theta_0 - \theta_a = e^{\theta_0} - (e^{\theta_0} - 1)\theta_0 + (e^{\theta_0} - 1)\theta, \quad (3.31)$$

откуда $\theta_a = \theta_0 - 1$.

Для $\Delta\tau_1$, подставив формулу (3.31) в уравнение (3.28), получим:

$$\Delta\tau_1 = 1_n(\theta_a - \theta_n). \quad (3.32)$$

Путем интегрирования уравнения (3.30) найдем время задержки воспламенения на втором участке:

$$\Delta\tau_2 = \int_{\tau_a}^{\tau_b} d\tau = \int_{\theta_a}^{\theta_b} \frac{d\theta}{e^{\theta} - (e^{\theta_0} - 1)\theta_0 + (e^{\theta_0} - 1)\theta}. \quad (3.33)$$

Решение уравнения (3.30) с учетом, что $\theta_a = \theta_0 - 1$ (см. формулу 3.31), получаем:

$$\Delta\tau_2 = \frac{1}{e^{\theta_0} - 1} e_n \left[e^{\theta_0} - (e^{\theta_0} - 1)\theta_0 + (e^{\theta_0} - 1)\theta_B \right]. \quad (3.34)$$

Время задержки самовозгорания на участке 3 можно определить методом разложения экспоненты в ряд в окрестности точки $\theta = 0$:

$$e^\theta \approx 1 + \theta. \quad (3.35)$$

Уравнение (3.26) может быть представлено в виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 1 + \theta. \quad (3.36)$$

Поскольку левые части уравнений (3.36) и (3.30) равны, то, приравняв правые части, определим температуру в точке g :

$$\theta_B = \frac{1 + (\theta_0 - 1) \cdot e^{\theta_0}}{e^{\theta_0} - 1}. \quad (3.37)$$

Из формул (3.34) и (3.37) найдем время, затрачиваемое реакцией на преодоление участка 2:

$$\Delta\tau_2 = \frac{e_n(\theta_0 + 1)}{e^{\theta_0} - 1}. \quad (3.38)$$

На участке 4, в условиях адиабатического разогрева вещества, экспоненту разложим в ряд Тейлора в окрестности точки $\theta = 0$ и ограничимся тремя первыми членами разложения:

$$l^\theta = 1 + \theta + \frac{\theta^2}{2}. \quad (3.39)$$

С учетом адиабатичности процесса теплоотдачей в окружающую среду при рассмотрении этого участка можно пренебречь и принять в формуле (3.26) $\theta - \theta_0 = 0$.

Тогда, в соответствии с формулами (3.26) и (3.39) получаем:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 1 + \theta_0 + \frac{\theta_0^2}{2}. \quad (3.40)$$

Поскольку в точке \underline{C} производные по температуре равны, приравняв уравнения (3.36) и (3.40), имеем:

$$\theta_c = 0, \quad (3.41)$$

и, соответственно, время на участке 3 равно:

$$\Delta\tau_3 = \frac{1}{1 + \theta_0} \int_{\theta_0}^0 d\theta = \frac{1 + (\theta_0 - 1) \cdot e^{\theta_0}}{(1 + \theta_0)(1 - e^{\theta_0})}, \quad (3.42)$$

поскольку θ_0 определяется соотношением (3.37).

Интегрирование уравнения (3.40) позволяет оценить время адиабатического разогрева:

$$\Delta\tau_4 = \int_{\theta_c}^{\theta_d} \frac{d\theta}{1 + \theta_0 + \frac{\theta^2}{2}} = \frac{2}{\sqrt{2(1 + \theta_0)}} \times \left[\operatorname{arctg} \frac{\theta d}{\sqrt{2(1 + \theta_0)}} - \operatorname{arctg} \frac{\theta c}{\sqrt{2(1 + \theta_0)}} \right] \quad (3.43)$$

На участке 4 происходит неограниченное возрастание скорости реакции. Поэтому в качестве верхнего предела интегрирования можно при-

нять бесконечность. С учетом этого обстоятельства и приняв во внимание, что на рассматриваемом участке $\theta_c = 0$, получаем:

$$\Delta\tau_4 = \frac{\pi}{\sqrt{2(1+\theta_0)}}. \quad (3.44)$$

Период индукции теплового самовозгорания получим как сумму $\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$, $\Delta\tau_3$ и $\Delta\tau_4$:

$$\begin{aligned} \tau_{инд} = \Delta\tau_1 + \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3 + \Delta\tau_4 = e_n(\theta_0 - \theta_H) + \\ + \frac{e_n(1+\theta_0)}{e^{\theta_0} - 1} + \frac{1+(\theta_0-1) \cdot e^{\theta_0}}{(1+\theta_0)(1-e^{\theta_0})} + \frac{\pi}{\sqrt{2(1+\theta_0)}}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Формула (3.45) применима для условий:

$$-1 < \theta_0 < 0 \text{ и } \theta_H \leq \theta_0 - 1.$$

В качестве причин, приводящих к самовозгоранию, могут быть: внешний нагрев, теплота реакции окисления, тепловой эффект экзотермической реакции, микробиологический процесс. В соответствии с этим различают:

- тепловое самовозгорание,
- химическое самовозгорание,
- микробиологическое самовозгорание.

Тепловое самовозгорание. Характерно для дисперсных материалов. Известно, что многие дисперсные материалы реагируют с кислородом воздуха уже при обычной температуре. В условиях, благоприятствующих накоплению тепла в массе материала, происходит повышение его температуры. Это, в свою очередь, повышает скорость реакции окисления и может привести к самовозгоранию дисперсного материала.

Тепловое самовозгорание – физико-химический процесс, скорость которого зависит от скорости химической реакции, поступления кислорода к реагирующей поверхности и от интенсивности теплообмена самонагревающегося материала с внешней средой.

Дисперсные материалы имеют четкую границу соприкосновения с окружающей средой. По этой границе воздух проникает между частицами внутрь массы материала. Кислород, попадая в поры частиц или волокон дисперсного материала, адсорбируется в поверхностном слое.

Многие твердые вещества содержат в своем составе химически связанный кислород (например, нитросоединения, нитрозосоединения, высшие спирты, кислоты и т. д.), который при определенных условиях также может принимать участие в процессе окисления. Наличие развитой поверхности твердого материала с адсорбированным на ней кислородом – необходимое условие для начала теплового самовозгорания.

Если в процессе самонагревания вещество плавится, тем самым, сокращая свою удельную поверхность, самонагревание может прекратиться. В то же время, если сплав вещества попадает на развитую поверхность негорючего материала, развитие процесса самовозгорания может интенсифицироваться.

Гетерогенный процесс взаимодействия вещества с кислородом происходит на поверхности частиц в диффузионном или кинетическом режиме. Если общее время процесса превышает время химического превращения, то реализуется диффузионный режим, то есть скорость процесса определяется законами диффузионной кинетики.

В кинетическом режиме скорость окисления практически не зависит от притока кислорода извне. Процесс поддерживается вступающим в реакцию кислородом, который адсорбирован на поверхности частиц. В этом режиме может быть достигнута температура, при которой начинается тление материала. Известно, что тление многих органических материалов возможно при очень низких концентрациях кислорода в окружающем воздухе (3-5% об.).

Существенную роль в развитии процесса самовозгорания играет пористость материала. Воздух, заполняющий пространство между частицами материала и адсорбированный в порах, участвует в самонагревании. В результате диффузии он поступает к реагирующей поверхности. Поэтому наиболее склонны к тепловому самовозгоранию материалы, обладающие большой пористостью и структурой, обеспечивающей проникновение кислорода в зону реакции. Склонность к самовозгоранию увеличивается при повышении адсорбционной способности материала.

Самонагревающаяся масса твердого материала имеет неоднородное температурное поле вследствие различных условий теплоотвода: центральные зоны объема нагреваются до более высоких температур, чем поверхностные. В свою очередь высокая температура интенсифицирует экзотермические реакции окисления, протекающие в массе материала, повышая общую скорость процесса.

На начальном этапе самовозгорания для многих материалов характерно сохранение внешнего вида, хотя во внутренней части происходит интенсивное обугливание. Затем на обугленной поверхности развивается процесс тления, который может перейти в пламенное горение. Поскольку промежуточным продуктом при самовозгорании большинства органических материалов является уголь, закономерности его самовозгорания оказывают существенное влияние на процесс в целом. Значительную роль в самовозгорании углей играет их способность адсорбировать на начальной стадии процесса пары влаги из окружающего воздуха. Установлено, что в результате адсорбции паров воды материал может нагреться до температуры 65-70°C (при поглощении 0,01 г влаги выделяется 22,6 Дж тепла).

Химическое самовозгорание. Ускорению процесса самовозгорания способствуют такие факторы, как повышенная аккумуляция тепла, развитая поверхность материала и его легкая воспламеняемость. Особую роль эти факторы играют при химическом самовозгорании. Известно, что скорость химических реакций, как правило, резко возрастает с увеличением температуры. Это обстоятельство имеет большое значение при химическом самовозгорании. Поскольку процессы окисления экзотермичны, в условиях затрудненного теплоотвода выделяющееся тепло идет на нагрев массы материала, ускоряя тем самым достижение критических условий самовозгорания.

Дисперсные материалы обладают всеми свойствами, которые благоприятно влияют на развитие самовозгорания и поэтому самовозгорание, вызванное контактом дисперсных материалов с различными веществами, достаточно часто служит причиной возникновения пожаров.

Известно, что хлопок склонен к самовозгоранию. Присутствие в хлопке различных веществ, как показали исследования профессора А. Н. Баратова, способствуют ускорению процесса. Ниже приведена продолжительность периода до самовозгорания хлопка, пропитанного хлопковым маслом с различными добавками:

ДОБАВКА	ВРЕМЯ ДО САМОВОЗГОРАНИЯ, ЧАС
Хлопковое масло без добавок	8-10
<i>Добавки:</i>	
Крон желтый	2
Сурик	4
Редоксайд	3,5-4

Ультрамарин	8
Сажа газовая	11,5
Литопон	5
Мел	5
Сажа ламповая	3,75

Самовозгорание развивается в результате присутствия в веществе примесей. Например, чистая аммиачная селитра не проявляет склонности к самовозгоранию. Температура ее разложения находится в пределах 468-478К. Однако, смеси аммиачной селитры с горючими органическими материалами (древесиной, льном, торфом и др.) склонны к самовозгоранию, что определяется возможностью протекания экзотермических реакций нитрования. В присутствии органических веществ при температуре порядка 370К за счет тепла реакции нитрования начинается автокаталитическое разложение аммиачной селитры, в результате которого смесь самовозгорается. Катализаторами экзотермического разложения аммиачной селитры являются также примеси порошкообразных металлов.

Микробиологическое самовозгорание. Этот вид самовозгорания характерен для органических дисперсных и волокнистых материалов, внутри которых возможна жизнедеятельность микроорганизмов. Начальное самонагревание органического материала происходит за счет тепла, выделяемого микроорганизмами. Вызванное этим процессом повышение температуры обеспечивает ускорение экзотермической реакции, которая может закончиться возникновением тления (а затем и пламенного горения) в самой нагретой части объема.

Причиной выделения тепла при хранении продуктов растительного происхождения (зерна, сена, семян масленичных культур) является поглощение кислорода воздуха грибками и бактериями, которые присутствуют в этих материалах и интенсивно размножаются во влажной среде.

Повышение температуры, связанное с биологической активностью микроорганизмов, обусловлено разностью между скоростью выделения тепла и теплоотводом. Зафиксированы две стадии жизнедеятельности микроорганизмов, разделенные между собой некоторым промежутком времени. Первая стадия завершается при температуре 40-45°C. В процессе ее протекания выделение тепла происходит за счет жизнедеятельности так называемых лизофильных организмов (в основном грибков), которые погибают при температуре 45-50°C. Вторая стадия, завершающаяся при 75-85°C, характеризуется жизнедеятельностью

тельностью термофильных организмов (в основном бактерий). Обычно эти два типа микроорганизмов развиваются одновременно и являются ответственными за процессы самонагрева растительных материалов. На процессы самонагрева решающее влияние оказывают два фактора: размер популяции микроорганизмов и влагосодержание органического материала.

При температуре 85-88°C жизнедеятельность микроорганизмов прекращается; они погибают, а накопленное в системе тепло при определенных условиях может привести к дальнейшему развитию процесса самовозгорания.

Математическая модель процесса самонагрева насыпи растительного материала. Насыпь растительного материала является дисперсной средой с низкими коэффициентами теплопроводности и температуропроводности. Поэтому при активизации микробиологических процессов в какой-либо части насыпи выделяемое тепло задерживается в ней и возникает очаг повышенной тепловой активности. Распространение тепла в дисперсной насыпи осуществляется путем теплопередачи, в основном за счет теплопроводности. Для нахождения поля температур в растительном сырье требуется применение уравнений тепло- и влагопереноса, которые решаются совместно. Однако в рассматриваемом интервале температур (до 100 °C) перенос пара мал, и кажущаяся теплопроводность не зависит от влагосодержания. Можно принять также, что термические характеристики материала постоянны и равны во всех направлениях в силу изотропности свойств дисперсной массы. Таким образом, нахождение поля температур в насыпи сводится к решению уравнения теплопроводности с постоянными коэффициентами с внутренним источником тепловыделения.

При всем многообразии форм очагов самонагрева можно выделить две основные: пластовый очаг в виде пласта толщины $2R$ и гнездовой очаг в виде шара радиуса R .

Пластовый очаг. Задача распространения тепла в насыпи путем теплопроводности в случае пластового очага может быть сформулирована следующим образом: в неограниченной среде с начальной температурой T_0 в момент времени $t=0$ начинает действовать плоский источник тепловыделения, удельная интенсивность которого является непрерывной функцией координаты $q=q(x)$. Рассмотрим задачу определения температурных полей в дисперсной насыпи комбикормового сырья, которая решается численно и аналитически для разных значений переменных, характеризующих объект исследования: плотности ρ , удельной теплоемкости c , ко-

эффицента теплопроводности λ , начальной температуры T_0 , размера очага R , его удельной мощности в центре q_0 и на периферии q_ϕ . Теория подобия позволяет получить решение задачи, носящее обобщенный характер. Применяя теорию обобщенных переменных, осуществим переход к безразмерным величинам: числу Фурье F_0 , безразмерной температуре T_* , относительному расстоянию x_*

$$F_0 = \frac{\lambda t}{\rho c R^2}; T_* = \frac{(T - T_0)\lambda}{q_0 R^2}; x_* = \frac{x}{R}. \quad (3.46)$$

Тогда математическая формула задачи имеет вид:

$$\frac{\partial T_*}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 T_*}{\partial x_*^2} = \frac{q(x_*)}{q_0}, \quad (3.47)$$

$$T_*(x_*, 0) = 0; \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial T_*(0; F_0)}{\partial x_*} = \frac{\partial T_*(\infty; F_0)}{\partial x_*} = 0. \quad (3.49)$$

Применяя косинус-преобразование Фурье, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dT_c(p, F_0)}{dF_0} + p^2 T_c(p, F_0) = \frac{q_c(p)}{q_0}, \quad (3.50)$$

где $q_c(p) = \int_0^\infty q(x_*) \cos px_* dx_*$. (3.51)

Решением уравнения (3.50) при условии (3.48) является выражение

$$T_c(p, F_0) = \frac{q_c(p)}{q_0 p^2} (1 - e^{-p^2 F_0}), \quad (3.52)$$

оригинал которого имеет вид

$$T_*(x_*, F_0) = \frac{2}{\pi q_0} \int_0^\infty \frac{q_c(p)}{p^2} (1 - e^{-p^2 F_0}) \cos px_* dp. \quad (3.53)$$

В насыпи комбикормов распределение микрофлоры имеет случайный характер и удельную интенсивность тепловыделения можно представить в виде

$$q(x_*) = q_0 f(x_*). \quad (3.54)$$

$$T_* = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{f_c(p)}{p^2} (1 - e^{-p^2 F_0}) \cos px_* dp, \quad (3.55)$$

где $f_c(p) = \int_0^\infty f(x_*) \cos px_* dx_*$. (3.56)

Разлагая экспоненту в ряд получим:

$$T = F_0 \Theta(x, F_0), \quad (3.57)$$

где

$$\Theta(x, F_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f_c(p) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{F_0^m p^{2m}}{(m+1)!} \cos px \, dp, \quad (3.58)$$

Решение (3.56) совпадает с решением задачи на охлаждение греющейся пластины в неограниченной среде в случае одинаковости теплофизических характеристик и начальных температур пластины и среды. Подставляя (3.46) в (3.56), получим решение в случае отсутствия фонового тепловыделения ($q_\phi=0$)

$$T - T_0 = \frac{q_0 t}{\rho c} \Theta(x, F_0). \quad (3.59)$$

В стационарном случае наличия равномерного фонового разогрева с удельной мощностью q_ϕ справедливо соотношение

$$\frac{\partial T_\phi}{\partial t} = \frac{q_\phi}{\rho c}. \quad (3.60)$$

Применяя принцип суперпозиции тепловых полей, получаем приближенную формулу для расчета распределения температуры в дисперсной насыпи при наличии фонового тепловыделения

$$T - T_0 = \frac{(q_0 - q_\phi)t}{\rho c} \Theta(x, F_0) + T_\phi, \quad (3.61)$$

где $T_\phi = \frac{q_\phi t}{\rho c}$ согласно (3.60).

Расчет безразмерной относительной температуры $\Theta = \Theta(x, F_0)$ выполнен путем численного интегрирования уравнения (3.47) с начальным условием (3.48) и граничными условиями (3.49) для значений числа Фурье $F_0 \in [0, 05; 8]$ и относительного расстояния $x \in [0; 15]$, т.е. в области значений параметров, имеющей практический интерес. Значения $\Theta(x, F_0)$ вычислялись согласно (3.56) для случая $q_\phi=0$, что не меняет общности полученных результатов. В результате расчета построена номограмма $\Theta = \Theta(x, F_0)$, представленная на *рис. 3.6*, позволяющая определить температурное поле в дисперсной насыпи комбикормового сырья путем использования соотношения (3.61). На *рис.3.7* представлены расчетные кривые распределения температур в насыпи травяной муки, полученные по формуле (3.61) при различных параметрах очага. На *рис.3.8* приведена номограмма изменения темпе-

ратуры в центре очага до пожароопасного значения ($\sim 100^\circ\text{C}$) в зависимости от времени для разной интенсивности тепловыделения.

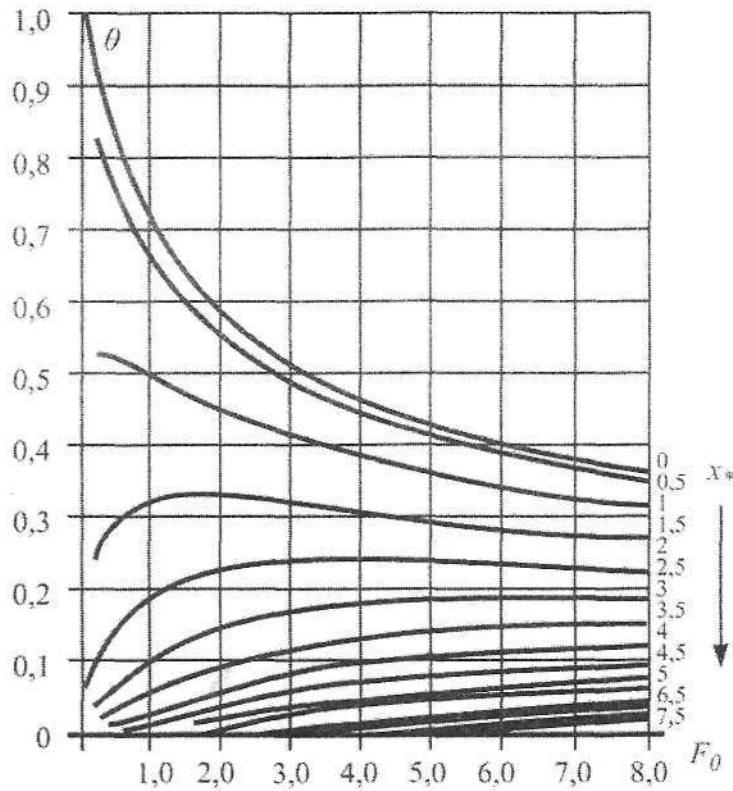


Рис. 3.6. Номограмма безразмерной относительной температуры для пластового очага (Fo – число Фурье).

Гнездовый очаг. Задача нахождения температурных полей в случае гнездового очага сводится к решению симметричной задачи, которая в обобщенных переменных имеет вид:

$$\frac{\partial T_*}{\partial F_0} = \frac{\partial^2 T_*}{\partial r_*^2} + \frac{2}{r_*} \cdot \frac{\partial T_*}{\partial r_*} + \frac{q(r_*)}{q_0}; \quad (3.62)$$

$$T_*(r_*, 0) = 0; \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial T_*(0, F_0)}{\partial r_*} = \frac{\partial T_*(\infty, F_0)}{\partial r_*} = 0, \text{ где относительная координата } r_* = \frac{r}{R}. \quad (3.64)$$

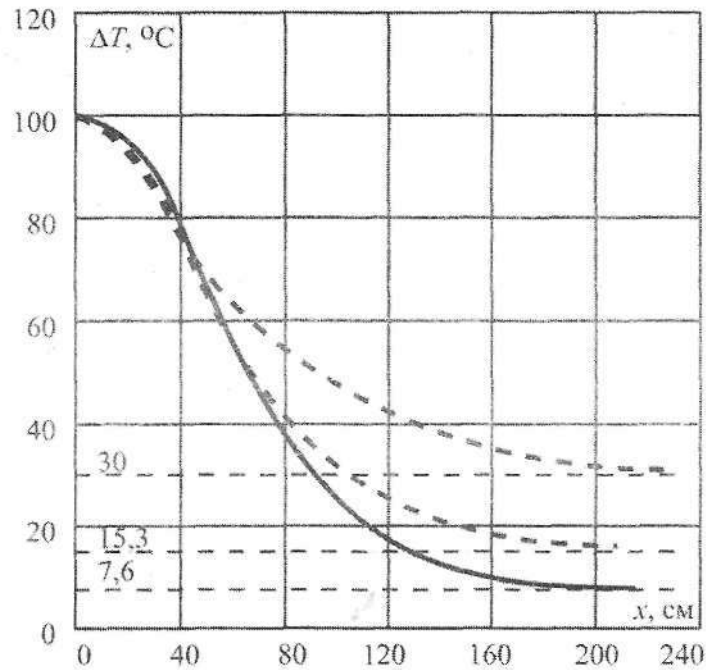


Рис. 3.7. Температурные кривые при различных параметрах очага для травяной муки (характеристики материала: $q_{\phi} = 5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$, $\lambda = 0,09 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\rho c = 8,5 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$):
 1. $R = 0,1$; $q_0 = 80 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$; $t = 59 \text{ сут}$;
 2. $R = 0,3$; $q_0 = 60 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$; $t = 30 \text{ сут}$;
 3. $R = 0,5$; $q_0 = 80 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$; $t = 15 \text{ сут}$;

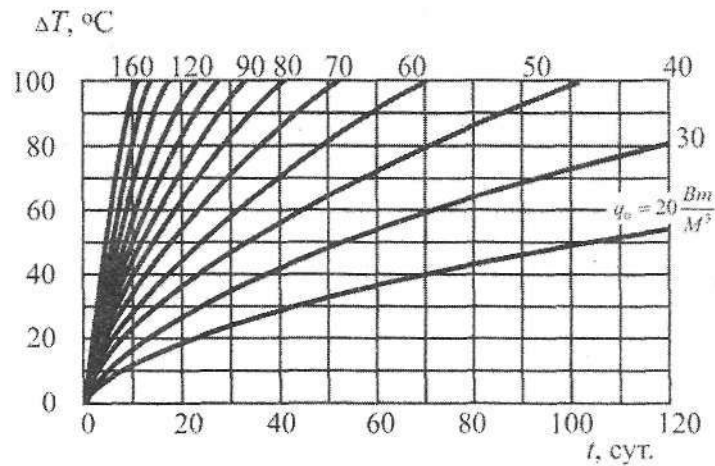


Рис. 3.8. Рост температуры в центре пластового очага ($R=0,3 \text{ м}$) при различной интенсивности тепловыделения (ироты, жмыхи).

Задача решается численно совместно с уравнением

$$\Theta(r_*, F_0) = \frac{(T_*(r_*, F_0))}{F_0}, \quad (3.65)$$

в результате чего построена номограмма $\Theta = \Theta(r_*, F_0)$ для практически важных значений параметров, позволяющая по формуле (3.61) определять распределение температур (рис. 3.9).

Предложенная математическая модель процесса самонагрева удовлетворительно согласуется с экспериментом. Так, на рис. 3.10 представлены расчетные кривые и экспериментальные значения температур, полученные в

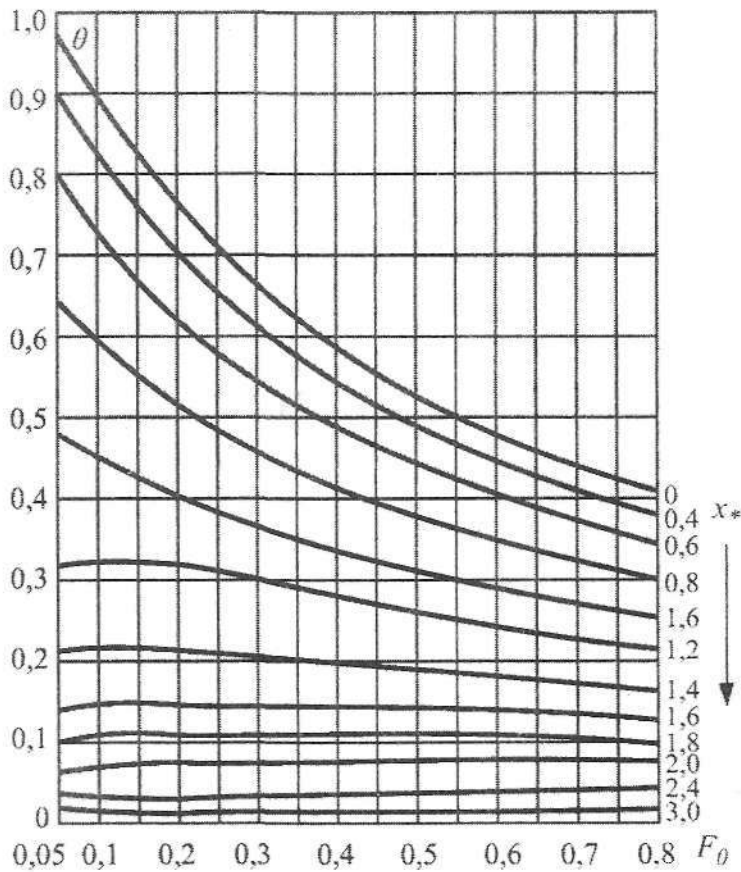


Рис. 3.9. Номограмма безразмерной относительной температуры для гнездового очага (F_0 - число Фурье).

крупномасштабном эксперименте на фрагменте силоса размером 3х3х4,8 м. Некоторая асимметрия температурных полей относительно плоскости $x=0$, соответствующей центру очага, связана с конвекцией нагретых паров воды и воздуха в верхнюю часть насыпи.

Адекватность модели эксперименту позволяет использовать ее для решения целого ряда прикладных задач: расчета радиуса чувствительности термодатчика, оценки эффективности система термоконтроля, расчета пожароопасности темпа роста температуры и пожаробезопасных сроков хранения сырья.

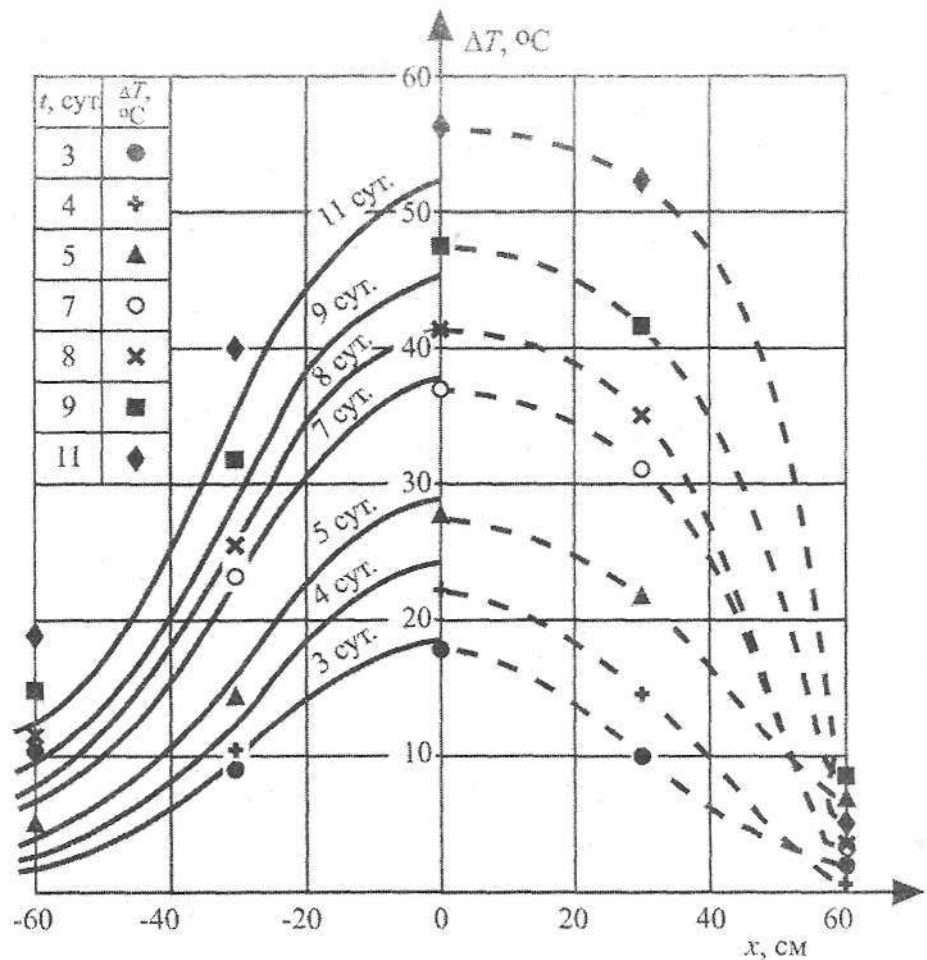


Рис. 3.10. Температурные поля при пластовом самонагревании травяной муки (крупномасштабный эксперимент):
 $\rho = 470 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; $R = 0,25 \text{ м}$; $q_0 = 75 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$.

Приближенное решение задачи самовозгорания дисперсных материалов для реакции порядка n . Самовозгорание мелкодисперсных органических материалов относится к одному из распространенных явлений, наблюдаемых в практике хранения, переработки и транспортировки веществ и материалов. Особенностью самовозгорания является то, что оно для своего появления и развития не требует внешнего импульса, инициирующего горение, или высоких температур. Это явление возникает за счет реакции гетерогенного окисления в больших объемах продукта при относительно низких температурах окружающей среды и сопровождается образованием газообразных продуктов реакции. Из-за плохой теплопроводности массы мелкодисперсного продукта происходит накопление тепла в объеме, возрастание температуры, скорости химической реакции и, в конечном счете, воспламенение материала.

Практический интерес к процессам теплового взрыва обусловлен принципиальной возможностью заранее вычислить безопасные условия проведения переработки и хранения дисперсных материалов, при которых исключается самопроизвольное возникновение горения.

Математическая постановка задачи о тепловом взрыве в классической теории заключается в следующем: задается область (объем), внутри которой находится реагирующее вещество. Считаются известными физико-химические константы, характеризующие теплообмен и реакцию горения, механизм теплоотдачи внутри области, начальные и граничные условия.

Решение приближенной задачи определения условий самовозгорания дисперсных материалов при их окислении по реакции порядка n и изменении в широком диапазоне параметров тепломассообмена сводится к известным уравнениям теплопроводности с распределенным источником тепла и скорости химической реакции

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \frac{dq}{dt} + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right); \quad (3.66)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_0 C_0^n Q \left(1 - \frac{q}{Q} \right)^n e^{-E/RT}. \quad (3.67)$$

Граничными и начальными условиями будут

$$x = 0 \text{ при } \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad (3.68)$$

$$x = r \text{ при } -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = a(T - T_0); \quad (3.69)$$

$$x = r \text{ и } \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \text{ при } T = T_m; q = 0. \quad (3.70)$$

Уравнение (3.66) является уравнением теплопроводности с распределенными источниками тепла в насыпи материала, а уравнение (3.67) характеризует скорость химической реакции. Граничные условия формулируют отсутствие теплового потока на оси симметрии рассматриваемых объемов и теплообмен с окружающей средой по закону Ньютона. В задаче рассматриваются три симметричные области: плоскопараллельная ($n = 0$); цилиндрическая ($n = 1$); сферическая ($n = 2$), и приняты следующие обозначения: T_m , T_0 , T – начальная температура, температура окружающей среды и текущая температура в зоне реакции, соответственно; x , r – текущая координата и характерный размер, соответственно; t – время; Q – тепловой эффект реакции; E – энергия активации; K_0 – предэкспонент; λ, c, ρ – теплопроводность, теплоемкость и плотность вещества, соответственно; a – коэффициент теплоотдачи; R – газовая постоянная; C_0 – концентрация окислителя в окружающей среде; q – количество тепла, выделяющегося в ходе реакции на единицу массы твердой фазы; m, ν – порядок реакции по окислителю и горючему; α – коэффициент теплоотдачи.

Определим среднюю по объему температуру

$$\tilde{T} = \frac{1+n}{r^{1+n}} \int_0^r T x^n dx \quad (3.71)$$

и приближенно учтем распределение температуры в виде параболы второго порядка где A и B – коэффициенты являющиеся функцией времени, которые определяются из граничных условий (3.68)-(3.70).

Тогда средняя температура будет

$$\tilde{T} = \frac{1+n}{r^{n+1}} \int_0^r \left(A - AB \frac{x^2}{r^2} \right) x^n dx = A \left(1 - \frac{1+n}{3+n} B \right). \quad (3.72)$$

Выразим уравнение (3.66) и (3.67) через среднюю температуру, для чего все члены этих уравнений умножим на $x^n \cdot dx$ и проинтегрируем от 0 до ∞

$$c\rho \frac{d\tilde{T}}{dt} = \rho K_0 C_0^m Q (1 - q/Q)^\nu e^{-E/n\tilde{T}} - \frac{2(1+n)}{r^2} AB; \quad (3.73)$$

$$\frac{d\tilde{T}}{dt} = K_0 C_0^m Q \left(1 - \frac{q}{Q}\right)^v e^{-E/R\tilde{T}}. \quad (3.74)$$

Определим произведение AB через среднюю температуру \tilde{T} . Из (3.69) и (3.99) найдем

$$\frac{2\lambda}{r} AB = \alpha[A(1-B) - T_0] \quad (3.75)$$

Преобразуем (3.72) к виду

$$\tilde{T} = A \left(1 - \frac{1+n}{3+n} B\right) = A(1+B) + \frac{2}{3+n} AB, \quad (3.76)$$

получим, что $A(1-B) = \tilde{T} - \frac{2}{3+n} AB$, (3.77)

Подставляя (3.77) в (3.75) найдем, что

$$AB = \frac{3+n(\tilde{T} - T_0)}{2 \left[1 + \frac{(3+n)\lambda}{\alpha r}\right]}. \quad (3.78)$$

С учетом (3.78) и равенства критерия $Bi = \frac{ar}{\lambda}$ система уравнений (3.66) и (3.67) переписется в виде (знак осреднения опускаем)

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \rho K_0 C_0^m Q \left(1 - \frac{q}{Q}\right)^v e^{-E/RT} - \frac{\lambda(1+n)(3+n)(T - T_0)}{r^2 \left(1 + \frac{3+n}{Bi}\right)}, \quad (3.79)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_0 C_0^m Q \left(1 - \frac{q}{Q}\right)^v e^{-E/RT}. \quad (3.80)$$

Для того, чтобы свести полученную систему уравнений к нашей задаче, преобразуем выражение $(1 - q/Q)$ в экспоненту

$$\left(1 - \frac{q}{Q}\right) \approx e^{\mu q}; \quad (3.81)$$

где

$$\mu = \frac{v}{Q} \quad (3.82)$$

В безразмерных переменных (3.66) и (3.67) с учетом (3.81) переписывается в виде

$$\begin{cases} \frac{dQ}{d\tau} = e^\eta e^{\Theta/1+\beta\Theta} - \frac{\Theta}{\chi}; \\ \frac{d\eta}{d\tau} = \gamma e^{-\eta} e^{\Theta/1+\beta\Theta}; \\ \tau = 0 \text{ при } \Theta = -\Theta_n; \eta = 0; \end{cases} \quad (3.83)$$

где

$$\eta = \mu\zeta \text{ при } \Theta = -\Theta_n; \quad (3.84)$$

$$\Theta_n = \frac{E(T_0 - T_H)}{RT_0^2}; \quad (3.85)$$

$$\chi = \frac{QEK_0 C_0^m pr^2 \left(1 + \frac{3+n}{Bi}\right) e^{-E/RT}}{(1+n)(3+n)\lambda RT^2}; \quad (3.86)$$

$$\gamma = \frac{vc}{Q} \cdot \frac{RT_0^2}{E} \text{ и } \beta = \frac{RT_0}{\lambda}; \quad (3.87)$$

$$\Theta = \frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}; \quad (3.88)$$

$$\tau = \frac{QEK_0 C_0^m e^{-E/RT}}{cRT_0^2}; \quad (3.89)$$

Полученная система уравнений определяет критическое условие самовозгорания:

$$\chi_{кр} - 3\gamma = \frac{1}{e}. \quad (3.90)$$

С учетом принятых обозначений можно записать

$$\frac{QEK_0 C_0^m pr^2 e^{-E/RT_{кр}}}{\lambda RT_{кр}^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{3+n}{Bi}\right)}{(1+n)(3+n)} - \frac{3vcR_{кр}^2}{QE} = \frac{1}{e}. \quad (3.91)$$

Полученное критическое условие отличается членом

$$F(Bi) = \frac{1 + \frac{3+n}{Bi}}{(1+n)(3+n)}, \quad (3.92)$$

который учитывает неоднородность распределения температуры в образце.

Анализ уравнения (3.92) показывает, что оно дает несколько завышенные значения по сравнению с решением Франк-Каменецкого. Введением в уравнение (3.92) согласующей функции $\Phi(Bi)$ (рис.3.11),

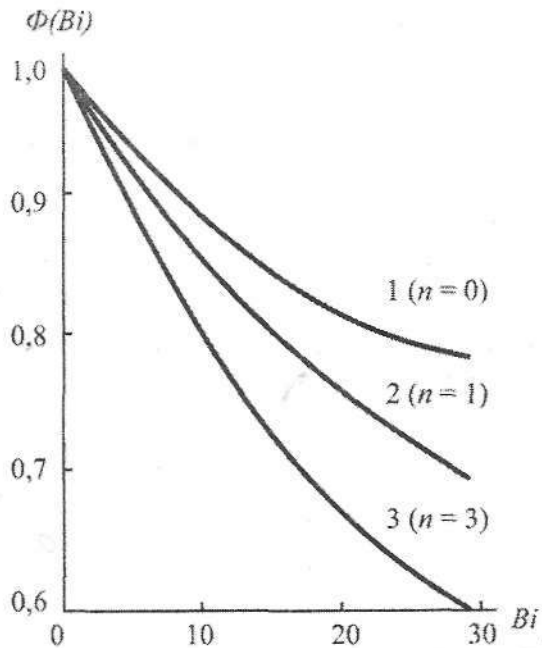


Рис 3.11. Зависимость функции $\Phi(Bi)$ от Bi :
1 – плита, 2 – цилиндр, 3 – сфера

значений которой рассчитаны по экспериментальным данным, достигается удовлетворительное согласие с решением задачи Франк-Каменецкого во всем диапазоне изменения параметра Bi (от 0 до ∞)

$$\frac{QEC_0^m pr^2 e^{-E/RT}}{\lambda RT_{кр}^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{3+n}{Bi}\right)}{(1+n)(3+n)\Phi(Bi)} - \frac{3vcR^2}{QE} = \frac{1}{e}. \quad (3.93)$$

Критические условия хранения различных видов растительного сырья

№ п/п	Наименование продукта	Q К, Дж·Кг ⁻¹ · с ⁻¹	E, кДж· моль ⁻¹	v, 10 ³	r = 1 м		r = 5 м		r = 10 м		Г _{крит} М
					T _{кр} , К	t, сут	T _{кр} , К	t, сут	T _{кр} , К	t, сут	
1	Травяная мука	121 · 10 ¹⁵	117	1,75	357,73	-	329,45	-	318,53	-	36
2	Шрот подсолнечный	3,79 · 10 ⁶	43,2	2,27	267,61	2,4	225,92	2,2	211,84	2,2	0,39
3	Жмых подсолнечный	1,51 · 10 ⁶	42,0	1,2	274,44	4	229,48	3,6	214,50	3,5	0,5
4	Шрот соевый	4,36 · 10 ⁹	47,3	1,85	292,61	13	247,03	9,2	231,64	9,1	0,8
5	Мука пшеничная	1,94 · 10 ¹⁰	81,2	3,02	348,88	-	310,45	-	296,42	1387,6	8,4
6	Отруби пшеничные	4,1 · 10 ⁸	60,9	2,27	303,05	-	264,66	17,7	251,01	17,2	1,12
7	Мука из ячменя	2,04 · 10 ⁹	73,6	2,61	344,91	-	303,61	-	288,76	548,1	5,63
8	Дрожжи кормовые	7,93 · 10 ¹⁰	83,4	3,35	340,15	-	304,53	-	291,41	650,6	6,25
9	Комбикорм для свиней	8,89 · 10 ¹¹	93,5	1,41	352,05	-	317,92	-	305,18	-	8,1
10	Комбикорм для птиц	3,79 · 10 ⁹	71,6	1,78	326,35	-	288,31	136	274,57	120,6	2,8

Учет функции $\Phi(Bi)$ в уравнении (3.93) позволяет существенно уменьшить неточность, возникающую в результате аппроксимации распределения температуры в горючей системе параболой второго порядка.

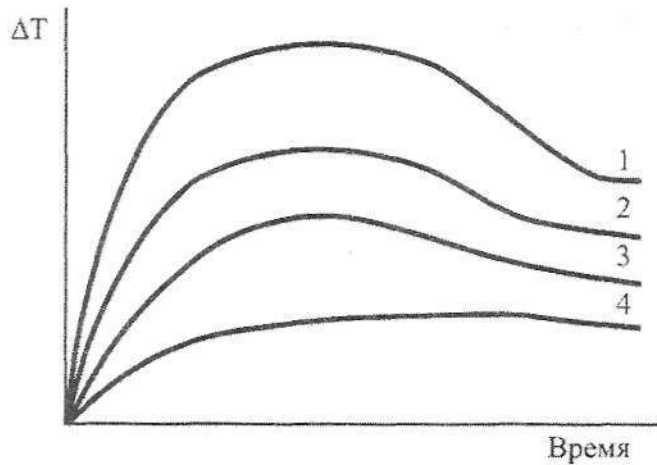


Рис. 3.12. Кинетические кривые разогревов: 1-447 К; 2-450 К; 3-456; 4-458.

Для расчета критических значений температуры (T) и характерного размера (r) в уравнении (3.93) необходимы значения величин кинетических параметров: E , K_0 и ν . (определение этих параметров осуществляется графоаналитическим способом по методу термического анализа из экспериментальных кривых " ΔT - время" (Рис. 3.12).

Разработанная математическая модель позволяет рассчитывать условия самовозгорания и выполнить прогноз поведения насыпей дисперсной горючей массы любого размера и любой формы.

Результаты расчетов для широкого круга продуктов растительного происхождения представлены в табл. 3.2.

Данные табл. 3.2 показывают, что благодаря предложенной схеме расчета условие теплового самовозгорания можно не только установить ряд потенциальной опасности различных видов горючего дисперсного материала, но и прогнозировать критические условия их хранения (время индукции, размеры насыпи).

Необходимость обработки большого числа термических кривых делает описанный метод достаточно трудоемким и затрудняет его использование для быстрого получения необходимой информации. В связи с этим

разработаны алгоритмы и программа для расчета критических параметров на персональной ЭВМ. Это позволяет оперативно рассчитывать критические параметры процесса самовозгорания дисперсных горючих материалов и осуществлять прогноз их поведения в процессе переработки, транспортировки и хранения.

Таблица 3.3.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений температуры самовозгорания.

Наименование материала	Размер образца, м	Температура, °С		Δt
		расчет, t_p	эксперимент, t_e	
Торф шатурский	0,05	128,0	139,0	11,0
Шрот хлопковый	0,05	147,0	150,0	2,5
Опилки древесные сосновые	0,05	166,0	170,0	3,4
Мука пшеничная (сорт высший)	0,05	173,4	178,0	4,6
Шрот соевый	0,8	57,1	59,0	1,9

Проверка точности выбранной расчетной модели условий теплового самовозгорания дисперсных горючих материалов осуществлялась на лабораторной и полигонной установке.

В лабораторных условиях исследовался разогрев материала с целью получения зависимости $T=f(t)$ и определения кинетических характеристик. На полигонной установке изучался процесс самовозгорания в условиях, приближенных к реальному хранению материалов.

Результаты сопоставления расчета с экспериментом представлены в табл. 3.3, из которых следует возможность прогноза условий теплового самовозгорания по рассмотренной выше методике с достаточной для практических целей точностью.

Глава 4. РАЗВИТИЕ ГОРЕНИЯ

4.1. Распространение пламени по газам.

Дефлаграционное горение. Состав горючих смесей может быть различным. В общем случае содержание горючего компонента может колебаться от нуля до ста процентов. Опыт показывает, что не все смеси горючего и окислителя способны распространять пламя. Распространение возможно лишь в определенном интервале концентраций. При зажигании смесей, состав которых выходит за эти пределы, реакция горения, инициированная зажигающим импульсом, затухает на небольшом расстоянии от места зажигания.

Для смесей горючего и окислителя, находящихся в газообразном состоянии, существуют минимальная и максимальная концентрации горючего, которые ограничивают область горючих смесей. Эти концентрации называются соответственно нижним и верхним концентрационными пределами распространения пламени. Вне пределов распространение пламени по данной смеси невозможно.

Значения концентрационных пределов распространения пламени наиболее распространенных горючих газов приведены в табл. 5.2.

Рассмотрим причины, обуславливающие наличие предельных условий распространения пламени по газовым смесям.

В начальный момент инициирования горения (искрой, накаливаемым телом или открытым пламенем) в горючей смеси возникает зона высокой температуры, из которой тепловой поток будет направлен в окружающее пространство. Часть тепла поступает в свежую (еще не сгоревшую) смесь, другая часть – в продукты горения. Если поток тепла в свежую смесь недостаточен для возбуждения в ней реакции горения, первоначальный очаг пламени затухает.

Для количественной оценки этого явления рассмотрим ситуацию, когда смесь горючего и окислителя движется навстречу фронту пламени со скоростью, равной скорости распространения пламени. Тогда пламя будет неподвижным, а распределение температуры в зоне горения схематически

изобразится кривой, показанной на рис. 4.1. Обозначим температуру газовой смеси вдали от пламени T_0 , а температуру продуктов горения – $T_{пл}$.

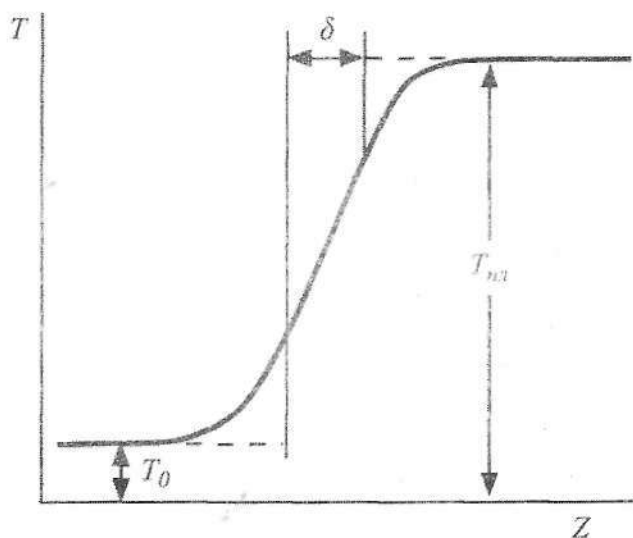


Рис. 4.1. Распределение температуры в зоне горения газовой смеси

Кривую $T(Z)$ заменим ломаной, состоящей из прямых $T = T_0$ и $T = T_{пл}$ и касательной к кривой $T(Z)$ в точке перегиба.

При возникновении горения к свежей смеси по механизму теплопроводности от единицы поверхности пламени в единицу времени подводится количество тепла q , определяемое соотношением:

$$q = \lambda \frac{T_{пл} - T_0}{\delta}, \quad (4.1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, δ – толщина фронта пламени.

Подведенное тепло расходуется на нагрев свежей смеси от температуры T_0 до температуры $T_{пл}$:

$$q = u \cdot c \cdot \rho (T_{пл} - T_0), \quad (4.2)$$

где u – скорость потока газа, равная скорости распространения пламени, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность смеси.

Из соотношений (4.1) и (4.2) может быть найдена величина u :

$$u = \frac{\lambda}{c\rho\delta} = \frac{a}{\delta}, \quad (4.3)$$

где $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – среднее значение коэффициента температуропроводности.

Поскольку скорость реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальному закону, то сгорание основной массы смеси будет происходить в области, температура которой близка к максимальной $T_{пл}$. При этом зона реакции ξ будет несколько меньше δ .

Без существенной погрешности можно принять, что ширина зоны реакции ξ равна произведению скорости u на время пребывания смеси в зоне горения τ .

$$\xi = u \cdot \tau, \quad (4.4)$$

а время τ протекания реакции обратно пропорционально скорости реакции:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT_{пл}}\right),$$

то есть

$$\tau = \frac{1}{k} = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT_{пл}}\right), \quad (4.5)$$

где E – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Учтем, что

$$\xi = \epsilon \cdot \delta, \quad (4.6)$$

где ϵ – безразмерный множитель, меньше единицы. Численное значение этой величины определяется видом кинетики реакции горения.

Из соотношений (4.4), (4.5) и (4.6) получаем

$$u = \sqrt{\epsilon \frac{a}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_{пл}}\right)} = \epsilon_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{пл}}\right), \quad (4.7)$$

где ϵ_0 – величина, зависящая от свойств смеси.

Отвод тепла от зоны горения понижает температуру пламени. При этом замедляются химические процессы в пламени, и соответственно, скорость его распространения. При достаточной величине теплопотерь возникшее пламя потухает, его распространение по смеси прекращается. Определение предельных условий распространения пламени основано на

учете влияния тепловых потерь на температуру пламени и скорость его распространения. На этих положениях основана теория пределов распространения пламени, предложенная академиком Я. Б. Зельдовичем.

Согласно этой теории понижение максимальной температуры пламени $T_{пл}$ по отношению к теоретической температуре горения $T_{теор}$ обратно пропорционально квадрату скорости распространения пламени:

$$T_{теор} - T_{пл} = \frac{\alpha}{u^2}, \quad (4.8)$$

где α – коэффициент, характеризующий теплоотдачу.

Совместное решение уравнений (4.7) и (4.8) позволяет оценить скорость распространения пламени с учетом принятых допущений. Это можно сделать графическим способом в прямоугольной системе координат, отложив по оси абсцисс величину $T_{пл}$, а по оси ординат – скорость распространения пламени. Если далее на основании уравнений (4.7) и (4.8) построить соответствующие кривые, то координаты точек пересечения дадут критические значения u и $T_{пл}$.

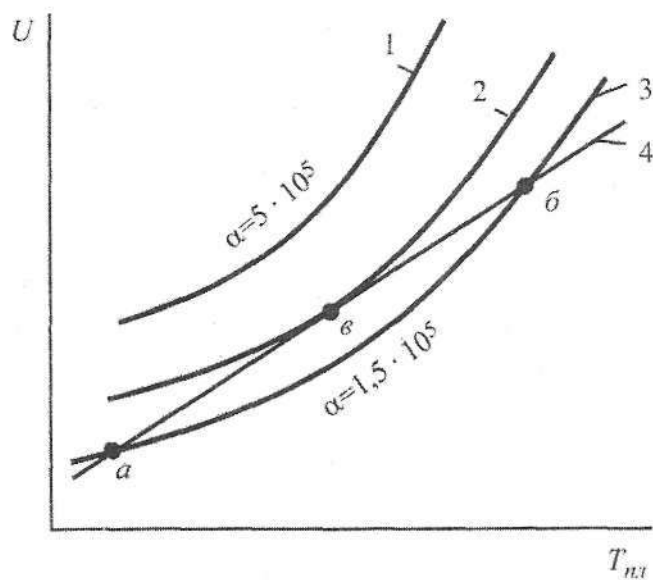


Рис. 4.2. Пояснения к оценке критических условий распространения пламени

На *рис. 4.2* кривые 1, 2 и 3 построены в соответствии с уравнением (4.8). При построении величина $T_{теор}$ принималась постоянной, а величины коэффициента теплоотдачи – различными: $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$. Прямая 4 характеризует взаимосвязь между скоростью распространения и температурой пламени, которая задана уравнением (4.7). Как следует из графика, кривые 3 и 4 пересекаются в точках *a* и *b*. Координаты этих точек соответствуют значениям u и $T_{пл}$, удовлетворяющим уравнениям (4.7) и (4.8). Точке *a* соответствует неустойчивый режим горения, а точке *b* – устойчивый, при котором $T_{пл}$ близка к $T_{теор}$. При увеличении теплоотвода из зоны реакции, что отражено увеличением коэффициента α , точки пересечения кривых будут сближаться, а значения температуры $T_{пл}$ и скорости распространения пламени u , соответствующие устойчивому режиму горения, будут уменьшаться. При величине коэффициента α , отвечающем кривой 2, кривые, описывающие уравнения (4.7) и (4.8) будут иметь единственную общую точку *b*. При дальнейшем увеличении α кривые пересекаться не будут. Это соответствует условию прекращения распространения пламени по смеси.

Оценим значения $T_{пл}$ и u отвечающие этому условию.

В точке *b* производные $\frac{du}{dT_{пл}}$ должны быть равны. Дифференцируя (4.7) и (4.8), получаем:

$$\frac{du}{dT_{пл}} = \beta_0 \frac{E}{2RT_{пл}^2} \exp\left(-\frac{E}{2RT_{пл}}\right) = \frac{uE}{2RT_{пл}^2}$$

$$\frac{du}{dT_{пл}} = \frac{u^3}{2\alpha} = \frac{1}{2} \cdot \frac{u}{T_{теор} - T_{пл}}$$

Приравнивая правые части полученных уравнений, и решая полученное соотношение относительно $T_{пл}$, получаем:

$$T_{пл} = T_{теор} - \frac{RT_{пл}^2}{E}, \quad (4.9)$$

или приближенно

$$T_{пл} = T_{теор} - \frac{RT_{теор}^2}{E}. \quad (4.10)$$

Формула (4.10) свидетельствует о том, что пламя может распространяться по газовой смеси, если температура пламени не будет ниже теоретической

(т.е. температуры пламени в отсутствии теплопотерь) на величину, превышающую $\frac{RT_{теор}^2}{E}$. При понижении температуры пламени на величину $\frac{RT_{теор}^2}{E}$ оно затухает.

Решение уравнения (4.7) позволяет оценить предельную скорость распространения пламени. После преобразований получено:

$$u_{пред} = \frac{u_{макс}}{\sqrt{e}}, \quad (4.11)$$

где $u_{пред}$ — предельная скорость распространения пламени, $u_{макс}$ — максимальная, соответствующая теоретической температуре горения.

Изложенная теория объясняет наличие пределов распространения пламени по газовым смесям теплопотерями из зоны реакции. Выводы теории соответствуют экспериментально наблюдаемым фактам.

Детонация. Детонацией называется процесс превращения горючей смеси или взрывчатого вещества ВВ, сопровождающийся выделением теплоты и распространяющийся с постоянной скоростью, превышающей скорость распространения звука в данной смеси или веществе.

В отличие от дефлаграционного горения, где распространение пламени обусловлено относительно медленными процессами диффузии и теплопроводности, детонация представляет собой комплекс мощной ударной волны и следующей за ее фронтом зоны химического превращения. Благодаря резкому повышению температуры и давления за фронтом ударной волны химическое превращение исходных веществ в продукты горения протекает чрезвычайно быстро в очень тонком слое, непосредственно прилегающем к фронту ударной волны (рис. 4.3)



Рис. 4.3. Схема детонационной волны

Ударная волна сжимает и нагревает горючую смесь (или взрывчатое вещество), вызывая химическую реакцию, продукты которой сильно расширяются – происходит взрыв. Энергия, выделяющаяся в результате химического превращения, поддерживает существование ударной волны, не давая ей затухать. Скорость перемещения детонационной волны постоянна для каждой горючей смеси и взрывчатого вещества и достигает 1000-3000 м/с в газовых смесях и 8000-9000 м/с – в конденсированных взрывчатых веществах (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Скорость детонации некоторых горючих смесей
и взрывчатых веществ

Смесь или вещество	Агрегатное состояние	Плотность, г/см ³	Скорость детонации, м/с
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	газ	–	2820
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	газ	–	2320
$\text{CS}_2 + 3\text{O}_2$	газ	–	1800
Нитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	жидкость	1,60	7750
Тринитротолуол (тротил) $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \text{CH}_3$	тв. в-во	1,62	6950
Пентаэритритетранитрат $\text{C}_5\text{H}_8 (\text{ONO}_2)_4$	тв. в-во	1,77	8500
Циклотриметилентринитроамин (гексоген) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$	тв. в-во	1,80	8850

Давление во фронте ударной волны при детонации газовых смесей достигает 1-5 МПа (10-50 атм), конденсированных веществ – 10 ГПа (10^5 атм).

Детонация взрывчатых веществ может инициироваться интенсивным механическим или тепловым воздействием (удар, искровой разряд, взрыв металлической проволоочки под действием электрического тока и т.п.). Сила воздействия, необходимая для возбуждения детонации зависит от химической природы взрывчатого вещества или состояния горючей газовой смеси. К механическому воздействию чувствительны, так называемые инициирующие взрывчатые вещества (гремячая ртуть, азид свинца и др.), которые обычно входят в состав капсулей-

детонаторов, используемых для возбуждения детонации вторичных (менее чувствительных) взрывчатых веществ.

В конденсированном взрывчатом веществе детонация распространяется с постоянной скоростью, которая среди возможных для этого вещества скоростей распространения детонационной волны является минимальной. При этом зона химического превращения перемещается относительно исходного вещества со сверхзвуковой скоростью. Вследствие этого волны разрежения, возникающие при расширении газообразных продуктов химической реакции, не могут проникнуть в зону реакции и ослабить распространяющуюся впереди ударную волну. Детонация, отвечающая описанным выше условиям, называется процессом Чепмена-Жуге. Соответствующая ей минимальная скорость распространения детонационной волны принимается в качестве характеристики взрывчатого вещества или горючей смеси.

Современная теория детонации позволяет рассчитывать значения ее скорости и распределение давления, плотности и температуры в детонационной волне относительно продуктов реакции и скорости звука в них. Взаимосвязь давления и объема в распространяющейся ударной детонационной волне показана на рис. 4.4, на котором адиабата АВ соответствует ударной волне, распространяющейся в газовой смеси (p – давление, V – объем) и не вызывающей химической реакции. СД – адиабата, построенная в предположении, что химическая реакция завершилась. При детонации вначале происходит ударный переход 1–2 (адиабатический процесс), затем химическая реакция переводит вещество из состояния 2 в состояние 3 по прямой, касающейся адиабаты СД. Дальнейшее расширение вещества идет по адиабате СД. Скорость газовой детонации $V_{дет}$ рассчитывается по формуле:

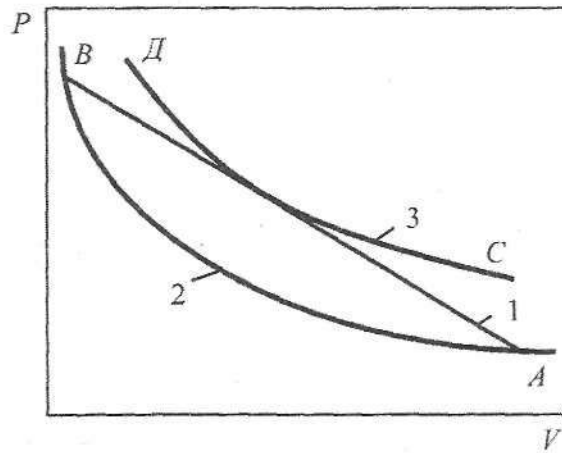


Рис. 4.4. Взаимосвязь давления и объема в ударной волне, распространяющейся в газе

$$V_{дет} = \sqrt{2q(v^2 - 1)}, \quad (4.12)$$

где q – тепловой эффект реакции, ν – показатель диабаты.

При определенных условиях в горючей смеси может быть возбуждена детонация, скорость распространения которой превышает минимальную скорость детонации. Например, взрыв заряда твердого взрывчатого вещества, помещенного в горючую газовую смесь, вызывает в ней ударную волну, интенсивность которой во много раз превосходит интенсивность волны, соответствующей режиму с минимальной скоростью. В результате в газовой смеси распространяется детонационная волна с повышенной скоростью.

В газообразных горючих смесях распространение детонации возможно только при условиях, когда концентрация горючего газа (или паров горючей жидкости) находится в определенных пределах, зависящих от химической природы горючей смеси, давления и температуры. Например, в смеси водорода с кислородом при комнатной температуре и атмосферном давлении детонационная волна способна распространяться, если концентрация водорода находится в пределах от 20 до 90% об.

Переход дефлаграционного горения в детонацию. Переход дефлаграционного горения в детонацию в газоздушных смесях возможен в следующих случаях:

- при обогащении горючей смеси кислородом;
- при очень больших размерах газовых облаков;
- при наличии турбулизаторов горения.

Согласно теории гидродинамической неустойчивости и автотурбулизации фронта нормального горения в горючих облаках достаточно больших размеров неизбежен переход от дефлаграционного горения к детонации. Экстраполяционные оценки приводят к следующим критическим размерам облаков, при которых вероятность возникновения детонации высока: для водородовоздушных смесей – 70 м, для пропановоздушных – 3500 м, для метановоздушных – 5000 м.

Турбулизация процесса горения газовых смесей с помощью различных препятствий по пути распространяющегося пламени приводит к существенному сокращению критических размеров газовых облаков, и возникающая в этом случае детонационная волна становится источником возбуждения детонации в неограниченном пространстве.

Проф. В. И. Макеевым экспериментально изучена возможность перехода дефлаграции в детонацию при горении смесей $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \beta\text{N}_2$ при значениях β в интервале от 0 до 3,76 в объеме 6 м^3 с

частично загроможденным пространством. Для загромождения использовались в различных комбинациях три тонкостенные металлические концентрически расположенные сферы-турбулизатора с большим количеством отверстий. Коэффициент проницаемости сфер составлял от 0,1 до 0,4, соотношение диаметров 1:2:4. Отношение объема, занятого турбулизатором к объему горючей смеси составляло от 0,01 до 0,48%. Горение инициировалось в центре сфер пережигаемой нихромовой проволочкой. Переход от дефлаграции к детонации наблюдался в смесях $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ при $\beta \leq 1$ и в смесях $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \beta\text{N}_2$ при $\beta \leq 3,2$. С учетом полученных данных можно полагать, что для воздушных смесей ($\beta = 3,76$) водорода и метана критический размер загроможденного пространства, при котором возможен переход к детонации, составляет примерно 1 и 10 м соответственно.

Зависимости критической энергии возбуждения детонации в загроможденном пространстве для исследованных смесей от состава смеси показаны на рис. 4.5 и 4.6.

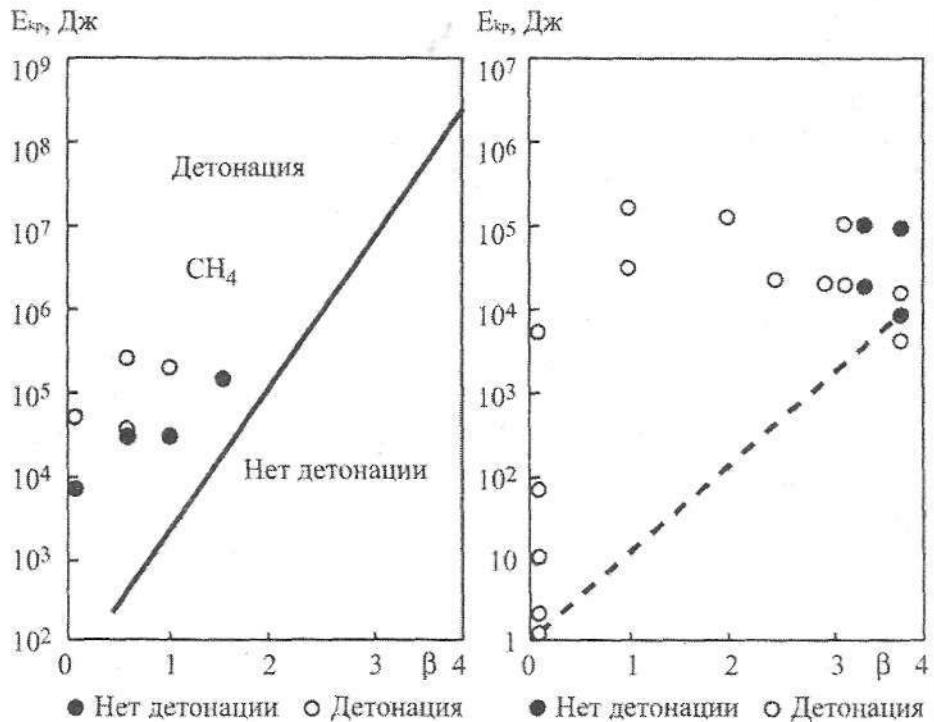
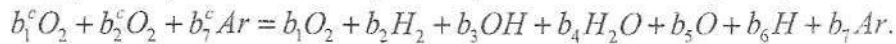


Рис. 4.5. Зависимость критической энергии возбуждения детонации от состава смеси $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$

Рис. 4.6. Зависимость критической энергии возбуждения детонации от состава смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \beta\text{N}_2$

Расчет параметров детонационных волн в смесях водород-кислород-инертный газ.* Детонационные волны, образующиеся при сгорании газовых смесей, характеризуются следующими параметрами: скоростью детонации, температурой и давлением в детонационной волне.

Для определения этих параметров проф. Ю. Н. Шебеко с сотр. предложен метод расчета, основанный на рассмотрении химической реакции вида:



В диапазоне температур примерно до 5500 К другие компоненты в продуктах реакции не образуются в существенных количествах. Введем константу n , равную числу всех атомов, участвующих в химической реакции; в ходе реакции эта величина остается неизменной. Для n имеем соотношение

$$n = 2b_1^c + 2b_2^c + b_7^c.$$

Обозначим общее число молей вещества, участвующего в химической реакции в точке равновесия, через $b = \sum_1^7 b_i$, начальное число молей

$$b_0 = \sum_1^7 b_i^c.$$

* При рассмотрении параметров детонационных волн приняты следующие обозначения:

p – давление;

ρ – плотность;

T – температура;

μ_i – молярная масса i -ого компонента;

u – скорость газа в системе скачка;

I – полная удельная энтальпия;

C_p, C_v – молярные теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно;

C_i – константы, определяемые исходным составом по формулам

$$c_1 = \frac{2b_1^c}{n}, c_2 = \frac{2b_2^c}{n}, c_3 = \frac{2b_7^c}{n};$$

a_0 – скорость звука в исходной смеси;

u_0 – скорость детонации;

a – скорость звука в продуктах реакции;

T – температура в детонационной волне;

P – давление в детонационной волне;

$P_{расч}$ – расчетное значение давления в детонационной волне;

$T_{расч}$ – рассчитанное значение температуры в детонационной волне;

$U_{o \text{ УЗМ}}$ – экспериментально измеренное значение скорости детонации;

$U_{o \text{ расч}}$ – рассчитанное значение скорости детонации.

Введем мольную долю каждого компонента $y_i = \frac{b_i}{b_0}$, и «мольные доли» всех атомов $y_0 = \frac{n}{b}$, $y_0^c = \frac{n^c}{b_0}$.

Полная система уравнений для расчета детонационных адиабат содержит четыре уравнения материального баланса по атомам (4.13)-(4.16); четыре уравнения химического равновесия (4.17)-(4.21); уравнение состояния (4.22); и три уравнения газодинамики: уравнение непрерывности (4.23); и два уравнения, являющиеся следствием закона сохранения плотности потока импульса (4.24) и энергии (4.25).

Уравнения материального баланса по атомам

$$\text{(кислород)} \quad 2y_1 + y_3 + y_4 + y_5 = c_1 y_0; \quad (4.13)$$

$$\text{(водород)} \quad 2y_2 + y_3 + 2y_4 + y_6 = c_2 y_0; \quad (4.14)$$

$$\text{(аргон)} \quad y_7 = c_3 y_0;$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + c_3 y_0 = 1 \quad (4.16)$$

Уравнения химического равновесия

$$K_{p_1} y_1 = p y_5^2, \quad (4.17)$$

$$K_{p_2} y_2 = p y_6^2, \quad (4.18)$$

$$K_{p_3} y_3 = p y_5 y_6, \quad (4.19)$$

$$K_{p_4} y_4 = p y_3 y_6. \quad (4.20)$$

Уравнение состояния:

$$p = \frac{\rho R T}{\mu}; \quad (\mu = \sum_1^7 \mu_i y_i). \quad (4.21)$$

Уравнение неразрывности:

$$\rho_0 u_0 = \rho u. \quad (4.22)$$

Уравнение сохранения потока импульса:

$$\rho_0 + \rho_0 u_0^2 = \rho + \rho u^2. \quad (4.23)$$

Уравнение сохранения энергии:

$$I_0 + \frac{u_0^2}{2} = I + \frac{u^2}{2}. \quad (4.24)$$

Таким образом, система содержит 12 уравнений при 13 неизвестных (y_0 - y_7) P, p, T, μ_0, u . Чтобы замкнуть систему, необходимо дополнительное уравнение, называемое условием Чемпена-Жуге: равенство скорости газа u в системе волны и местной скорости звука a_f

$$a_f^2 = \gamma_f \frac{p}{\rho}, \quad (4.25)$$

где γ_f определяется равенством $\gamma_f = \sum_i \gamma_i \gamma_i$.

Система уравнений (4.13-4.24) позволяет сократить число переменных, выразив y_1 - y_4 через y_0 и y_5 - y_7 , а остальные переменные представив в безразмерном виде.

Состояния Чемпена-Жуге рассматриваются для начальной температуры 298,15 К при начальных давлениях до 0,25 МПа. В табл. 4.1. представлены результаты расчетов: параметры состояния Чемпена-Жуге для двенадцати составов исходной смеси, при стандартных начальных условиях (начальное давление равно 1 атм, температура 298,15 К). В табл. 4.2. представлены рассчитанные значения температуры, давления и скорости детонации для некоторых смесей. В третьей колонке этой таблицы даны экспериментально измеренные значения скорости детонации. Рис. 4.7 иллюстрирует хорошее согласие расчетных значений с экспериментом для водородокислородной смеси в широком диапазоне концентраций водорода, а рис. 4.8 – для гремучей смеси, разбавленной аргоном. Существенное возрастание скорости детонации, при превышении процентного содержания водорода в смеси стехиометрической отметки (67 %) объясняется уменьшением средней молярной массы смеси. Скорость фронта детонации зависит от удельного энерговыделения по закону $u_0 \approx \sqrt{Q}$ где Q удельная энтальпия сгорания смеси, и, кроме того, от скорости звука в исходной смеси. Поэтому, даже когда молярное энерговыделение падает, скорость детонации растет за счет уменьшения молярной массы и увеличения скорости звука. Согласие экспериментальных и расчетных значений для смесей, содержащих инертный разбавитель (аргон), несколько хуже. График зависимости скорости детонации от содержания аргона в смеси, состоящей из двух молей водорода и одного моля кислорода представлен на рис. 4.9. Там же отмечены точки, соответствующие экспериментально измеренной скорости детонации.

Таблица 4.1.

Результаты расчета для различных смесей водород-кислород-инертный разбавитель

Смеси	a_0 , м/с	u_0 , м/с	a , м/с	T , °K	P , атм
H_2+4O_2	365	1456	858	1977	10,17
H_2+3O_2	376	1641	953	2398	12,18
$H_2+1,5O_2$	416	2061	1179	3171	15,72
H_2+O_2	451	2331	1332	3458	16,98
$1,5H_2+O_2$	498	2631	1504	3631	17,76
$2H_2+O_2$	537	2867	1640	3684	18,14
$3H_2+O_2$	604	3214	1838	3618	17,99
$4H_2+O_2$	658	3445	1967	3455	17,44
$2H_2+O_2+0,1 Ar$	520	2763	1587	3661	17,91
$2H_2+O_2+1 Ar$	437	2249	1332	3484	16,80
$2H_2+O_2+3 Ar$	382	1858	1138	3148	15,10
$2H_2+O_2+5 Ar$	363	1673	1041	2832	13,59

Таблица 4.2.

Результаты расчета для некоторых смесей кислород-водород-инертный разбавитель в сравнении с экспериментальными данными

Смеси	$P_{расч}$, атм	$T_{расч}$, °K	$U_{0 изм}$, м/с	$U_{0 расч}$, м/с
$2H_2+O_2$	18,14	3684	2819	2866
$3H_2+O_2$	17,99	3618	3197	3214
$4H_2+O_2$	17,44	3459	3425	3445
H_2+O_2	16,98	3458	2333	2331
H_2+2O_2	14,47	2899	1941	1887
H_2+3O_2	12,18	2398	1759	1641
$2H_2+O_2+5 Ar$	13,50	2834	1700	1674
$2H_2+O_2+3 Ar$	15,10	3148	1800	1859
$2H_2+O_2+1,5 Ar$	16,32	3395	1950	2106
$2H_2+O_2+5 He$	13,59	2833	3160	3434
$2H_2+O_2+3 He$	15,11	3148	3130	3347
$2H_2+O_2+1,5 He$	16,32	3395	3010	3182

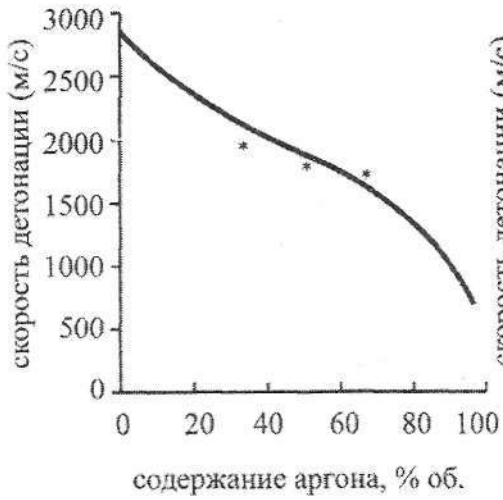


Рис. 4.7. Зависимость скорости детонации от содержания водорода в кислородоводородной смеси
* — экспериментальные значения

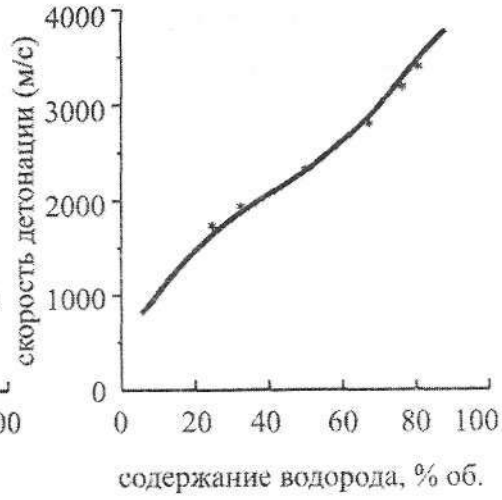


Рис. 4.8. Зависимость скорости детонации от содержания аргона в стехиометрической смеси водород-кислород-аргон:
* — экспериментально измеренные значения

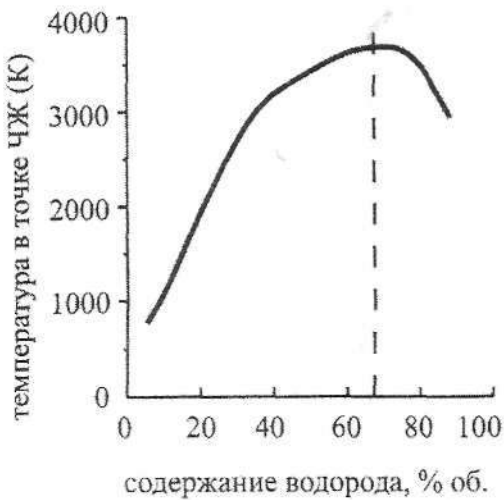


Рис. 4.9. Зависимость температуры в точке ЧЖ от содержания водорода в кислородоводородной смеси



Рис. 4.10. Зависимость давления в точке ЧЖ от содержания водорода в кислородоводородной смеси

Графики зависимости температуры и давления в точке ЧЖ от содержания водорода в кислородоводородной смеси (рис. 4.9 и 4.10) имеют максимум при 67% H_2 (гремучая смесь). Эта точка отвечает максимальному молярному энерговыделению. Зависимость температуры от давления (рис. 4.11) почти линейна, что, согласно уравнению состояния (4.21), говорит о постоянстве молярного объема в точке ЧЖ для рассмотренных концентраций водорода в смесях при одинаковых начальных условиях.

Параметр γ , равный отношению теплоемкостей существенно меняется при изменении состава исходной смеси. На рис. 4.12 изображен график зависимости γ от процентного содержания водорода в исходной смеси с кислородом. Резкое уменьшение значения γ в диапазоне начальных концентраций от 6 до 38 процентов объясняется существенным увеличением в сгоревшей смеси содержания паров воды, но при дальнейшем увеличении доли водорода в исходной смеси, из-за возрастания температуры продуктов сгорания, начинает сказываться диссоциация, молекул и, в результате этого, увеличивается содержание атомарного кислорода и водорода. Это приводит к тому, что γ сгоревшей смеси перестает уменьшаться, и график, изображающий зависимость γ от содержания водорода в исходной смеси (рис. 4.12), имеет небольшой максимум. Зависимость

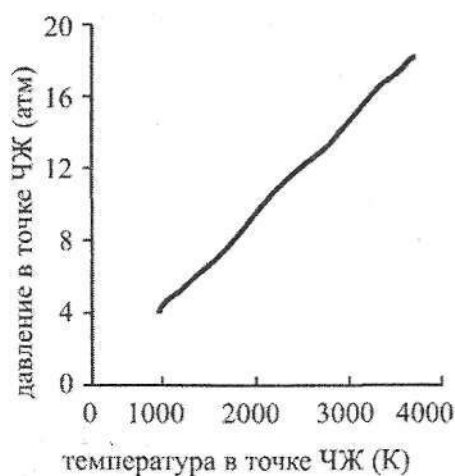


Рис. 4.11. График, демонстрирующий связь между температурой и давлением в точке ЧЖ

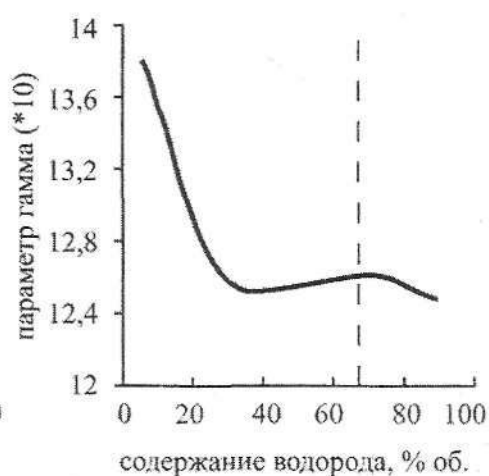


Рис. 4.12. Зависимость показателя адиабаты $\gamma=C_p/C_v$ в точке ЧЖ от содержания водорода в кислородоводородной смеси

мольных долей молекул разного вида (отличающихся числом степеней свободы) от содержания водорода в исходной смеси изображена на *рис. 4.13*.

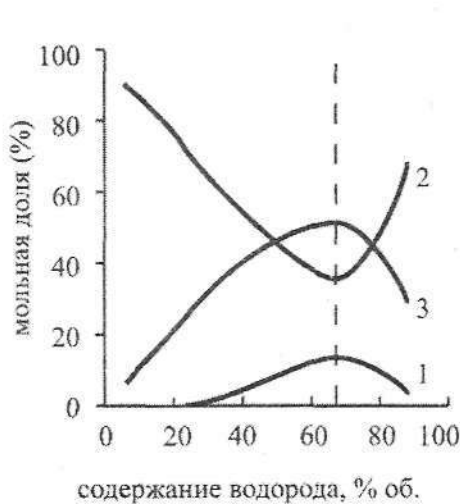


Рис. 4.13. Зависимость концентрации молекул разного вида от содержания водорода в исходной кислородоводородной смеси:
 1 - одноатомные молекулы;
 2 - двухатомные молекулы;
 3 - трехатомные молекулы

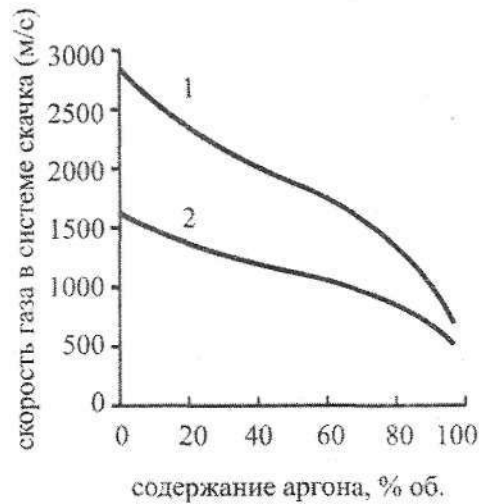


Рис. 4.14. Зависимость скорости газа в системе отсчета, связанной с волной от содержания аргона в стехиометрической смеси водород-кислород-аргон:
 1 - скорость газа на фронте;
 2 - скорость газа в точке ЧЖ

На *рис. 4.14* представлены графики, изображающие зависимость скорости детонации и скорости звука в точке ЧЖ для смеси, состоящей из двух молей водорода, одного моля кислорода и инертного разбавителя (аргона). Видно, что вначале как скорость детонации, так и скорость звука в точке ЧЖ быстро убывают, затем зависимость становится более плавной, а затем, в области концентрации H_2 70-95 % опять резко убывает. Если в области концентраций аргона до 70 % уменьшение скоростей детонации и звука в точке ЧЖ объясняется уменьшением удельного энергосвечения за счет замещения части горючего и окислителя инертным аргоном, то после прохождения этой отметки резкое падение скоростей детонации и звука, а также температуры (*рис. 4.15*) и давления (*рис. 4.16*) в точке Чепмена-Жуге происходит за счет неполного сгорания.

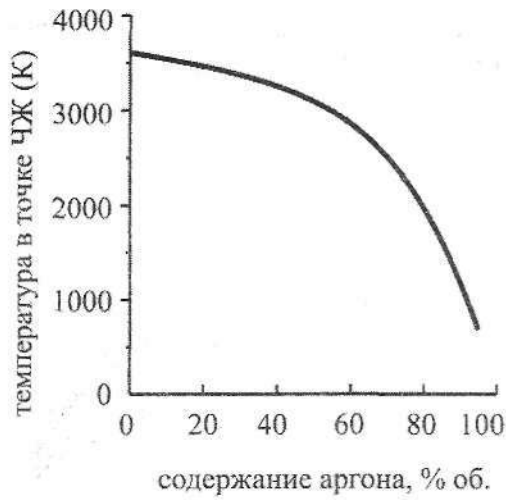


Рис. 4.15. Зависимость температуры в точке ЧЖ от содержания аргона в стехиометрической смеси водород-кислород-аргон

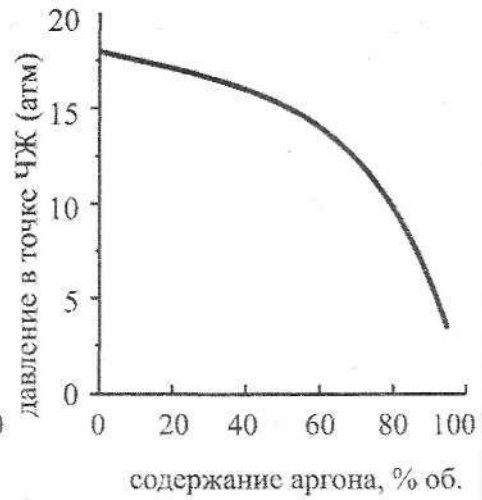


Рис. 4.16. Зависимость давления в точке ЧЖ от содержания аргона в стехиометрической смеси водород-кислород-аргон

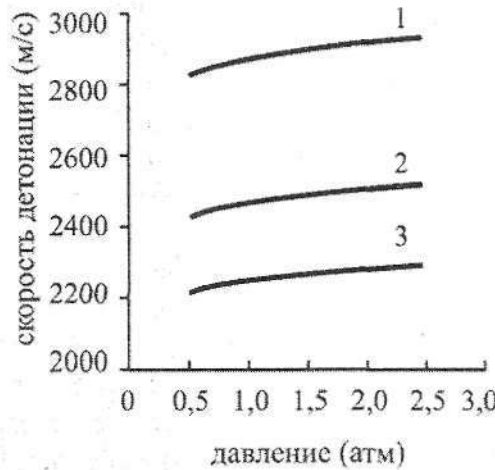


Рис. 4.17. Зависимость скорости детонации стехиометрической смеси водород-кислород-аргон от начального давления:
1 – 0 % аргона; 2 – 14 % аргона;
3 – 25 % аргона

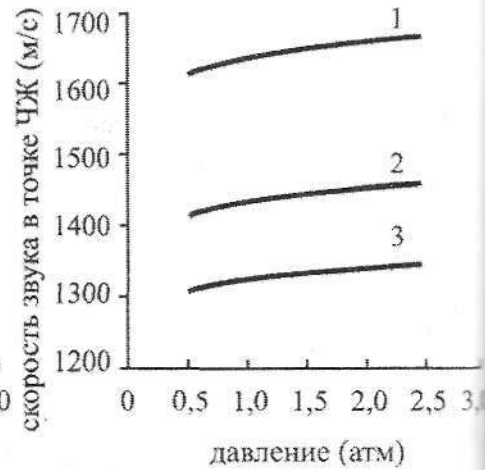


Рис. 4.18. Зависимость скорости в точке ЧЖ стехиометрической смеси водород-кислород-аргон от начального давления:
1 – 0 % аргона; 2 – 14 % аргона;
3 – 25 % аргона

На *рис. 4.17-4.20* представлены графики, показывающие зависимость основных химических и термодинамических параметров детонационной волны в газовой смеси, состоящей из одного моля кислорода и двух молей водорода с добавкой аргона, от начального давления в диапазоне 0,05-0,25 МПа. По графикам (*рис. 4.17-4.18*) видно, что с ростом давления, скорость детонации и скорость звука в точке ЧЖ растут, причем скорость детонации растет примерно в два раза быстрее, чем скорость звука. Как следует из уравнения (4.23.), увеличение разности скорости детонации и скорости газа в точке Чепмена-Жуге говорит об увеличении удельного энергосодержания в детонирующей смеси. Это подтверждают *рис. 4.19* и *4.20*, на которых изображены зависимости мольных долей различных соединений в прореагировавшей газовой смеси. По графикам видно, что с ростом начального давления подавляется диссоциация молекул, а выгорание горючего растет. Производная от скоростей по давлению практически не меняется для смесей с разным содержанием аргона, однако и скорость детонации и скорость в точке ЧЖ убывают при возрастании содержания аргона. Давление в точке ЧЖ, с ростом начального давления растет линейно, с коэффициентом роста, уменьшающимся при увеличении содержания аргона.

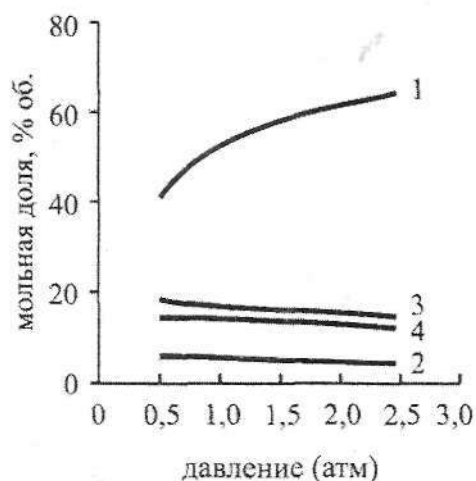


Рис. 4.19. Зависимость концентрации молекул разного вида от начального давления в исходной стехиометрической кислородоводородной смеси: 1 – H₂O; 2 – O₂; 3 – H₂; 4 – OH

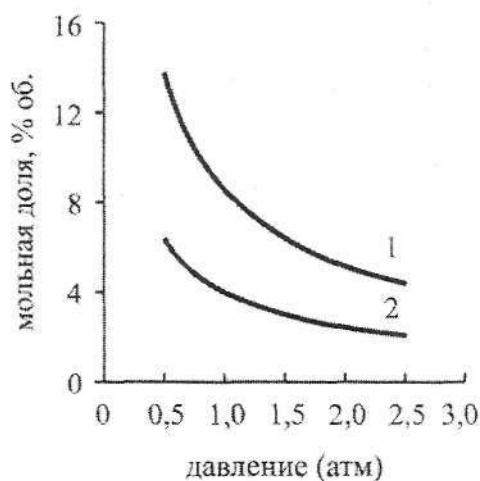


Рис. 4.20. Зависимость концентрации молекул разного вида от начального давления в исходной стехиометрической кислородоводородной смеси: 1 – H; 2 – O

4.2. Горение парогазовых смесей при повышенных давлениях и температурах

Температура, при которой находятся горючие парогазовоздушные смеси перед зажиганием, существенно влияет на концентрационные пределы распространения пламени. Повышение начальной температуры приводит к расширению области воспламенения. При этом повышение температуры на каждые 100 °С сопровождается снижением нижнего предела примерно на 10 % от первоначальной величины и увеличением верхнего на 12-15 %

Подобные изменения пределов обусловлены следующими причинами. Величина адиабатической температуры горения на пределах остается постоянной при изменении начальной температуры горючей смеси. Поэтому для ее достижения при предварительном разогреве горючей смеси требуется меньше тепла. Поскольку зависимость тепловых эффектов реакций горения различных по химическому строению веществ от температуры близка к линейной, то подобная зависимость оказывается справедливой и для концентрационных пределов.

Отклонения от этого правила могут иметь место в случае длительного нагрева «богатых» (т.е. обогащенных горючим компонентом) смесей, поскольку при повышенных температурах возможно протекание медленных по сравнению с горением реакций окисления и расходом содержащегося в смеси кислорода.

Известные экспериментальные данные по влиянию повышенного давления на концентрационные пределы свидетельствуют о том, что величина нижнего предела органических соединений с ростом начального давления практически не изменяется.

Значения верхних пределов при этом заметно повышаются, что приводит к расширению области воспламенения. Например, изменение верхнего концентрационного предела распространения пламени метана в зависимости от начального давления характеризуется следующими данными:

<i>P, МПа</i>	<i>ВКПР, % об.</i>
0,1	14,8
1,0	20,0
2,1	24,0

Следует отметить, что с ростом давления для зажигания горючей смеси требуется все большая энергия. Возникшие пламя сопровождается обильным сажевыделением и образованием сверхравновесного количества воды.

Для некоторых органических веществ при увеличении начального давления до 1 Мпа верхние пределы увеличиваются примерно вдвое, что объясняется изменением механизма химических превращений в пламени.

4.3. Взрывы пылей

Пыли являются разновидностью аэрозолей – дисперсных систем, состоящих из мелких частиц, взвешенных в воздухе. К пылям принято относить системы с размерами твердых частиц от 10 до 250 мкм. Особенностью пылей является их способность к оседанию под действием сил тяжести.

В общем случае свойства пылей определяются природой вещества, из которого состоят частицы, свойствами газовой среды, концентрацией частиц, их размерами и формой.

Взрывоопасными являются пыли различной природы: пыли металлов (пыль алюминия – одна из самых взрывоопасных пылей), угольные пыли, пыли пластмасс, лекарственных препаратов и др.

Механизмы горения пылей различной природы существенно различаются. В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением горения пылей во взвешенном состоянии, частицы которых образованы органическими веществами. Их отличительной особенностью применительно к рассматриваемому процессу является низкая (по сравнению с температурой пламени) температура кипения или разложения.

К числу основных особенностей двухфазных систем, определяющих специфику их горения, относятся:

- неоднородность взвеси из-за дискретного распределения в пространстве твердых частиц;
- неизотропность взвеси из-за возможности относительного движения твердой и газовой фаз;
- турбулентность и нестационарность пылевоздушной смеси, как следствие условий образования и оседания.

Несмотря на существенное различие физических явлений, имеющих место при горении гомогенных и аэродисперсных систем, между этими

процессами имеется и много общего, в том числе – внешнее сходство пламен, движущихся по горючей среде.

С учетом особенностей горения пылевоздушных смесей в данном разделе приняты следующие обозначения физических величин, характеризующих состояние рассматриваемых в моделях аэродисперсных систем. Символами w , u , v , ρ , обозначены: векторная скорость фазы, ее составляющая по осям X и Y , плотность фазы на единицу объема аэровзвеси, давление газовой фазы; χ и ν – соответственно температуропроводность и кинематическая вязкость газовой фазы; индексами $1, 2, f, S$ и отмечены величины, относящиеся соответственно к воздуху, продуктам горения, фронту пламени и конденсированной фазе (частицам). d_s , p_s – соответственно диаметр (предполагается сферическая форма пылинок) и плотность частиц пыли. Под фронтом пламени в аэровзвеси понимается область значительных градиентов физических параметров, характеризующих горящую аэродисперсную систему (зону предпламенного разогрева, зону химических превращений и зону релаксации мелкомасштабных – по длине порядка расстояний между частицами – неоднородностей параметров).

Данный список обозначений физических величин дополняется другими обозначениями, пояснение которых дается по мере их появления в тексте.

Влияние относительного движения фаз аэровзвеси на распространение пламени. Рассмотрим задачу о распространении плоского фронта пламени по аэровзвеси монодисперсных частиц горючего равномерно (и независимо друг от друга) оседающих в поле тяжести. Движение фаз горящего аэрозоля предполагается ламинарным. Гравитационным всплыванием разогретых продуктов горения пренебрегается.

Анализ исследований пылевых взрывов показывает, что ведущим механизмом распространения пламени по аэровзвеси является кондукция, то есть необходимым условием является значительный (1000°C) прогрев газовой фазы в свежей смеси. В практически важных случаях массовая доля горючего в аэровзвеси составляет незначительную величину, поэтому будем предполагать, что энергоемкость аэровзвеси в процессе прогрева определяется в основном газовой фазой. Отсюда следует, что относительное движение фаз аэровзвеси должно существенно влиять на процесс горения, поскольку поставщиком энергии в зону горения является конденсированная фаза, а основным потребителем этой энергии (и, следовательно, инициатором химической реакции) – воздух.

Для количественного описания эффекта примем следующую простую модель фронта пламени, отражающую основные черты кондуктивного механизма теплопередачи. Полагаем, что под действием теплового потока из высокотемпературной зоны горящего пылевого облака частицы, приближающиеся к этой зоне, успевают испариться (или разложиться до газообразного состояния) до воспламенения. Фронт пламени (бесконечный, плоский) в принятом случае распространяется по газообразной смеси паров горючего с воздухом. Реакция между горючим и окислителем протекает в кинетической области, подчиняясь закономерностям тепловой теории. Зависимость нормальной скорости пламени u_H от концентрации паров горючего φ_r считается известной:

$$u_H = u_H(\rho_r) \quad (4.26)$$

Несмотря на простоту, сформулированная модель отражает основные черты кондуктивного механизма горения и при соответствующем выборе параметров позволяет описывать реально протекающие при горении органических аэрозолей процессы.

Для определения зависимости скорости распространения пламени от концентрации горючего в аэрозоле выберем систему координат, жестко связанную с воздухом свежей аэрозвеси. Ось X совпадает по направлению с нормалью к поверхности земли. Исключив из рассмотрения эффекты коллективного взаимодействия оседающих в гравитационном поле земли частиц, примем, что в выбранной системе координат частицы оседают со скоростью u_s , сохраняя равномерность распределения в пространстве. Для скоростей движения частиц, не превышающих 50 см/сек, величина u_s может быть определена по закону Стокса:

$$u_s = \frac{1}{18} \cdot \frac{d_s^2 \cdot \rho_s^0 \cdot g}{\rho_1 \nu_1}, \quad (4.27)$$

где $g = 9,8$ м/сек — ускорение свободного падения в поле тяжести земли.

Определим массовую концентрацию паров горючего φ_r перед фронтом пламени, плоскость которого параллельна координатной плоскости (y, z) , а скорость движения относительно воздуха составляет u_f из баланса горючего во фронте пламени следует

$$\rho_{\Gamma} \cdot u_{\text{H}} = \rho_s \cdot (u_f \pm u_s). \quad (4.28)$$

Здесь и далее верхний знак соответствует движению фронта пламени вверх, а нижний – вниз. Физический смысл различия в концентрации горючего при распространении пламени вверх и вниз заключается в следующем. Для пламени, распространяющегося вверх, частицы горючего перемещаются навстречу фронту, эффективно увеличивая концентрацию горючего в зоне подготовки к горению. При распространении пламени вниз частицы удаляются от зоны горения, и фронту пламени приходится их догонять, что снижает концентрацию паров горючего в предпламенной зоне.

В рассматриваемой модели величина скорости u_{H} по абсолютному значению превышает u_f на величину скорости встречного потока паровоздушной смеси, определяемой расширением продуктов испарения органического вещества:

$$u_{\text{H}} = u_f + \left[\left(\frac{T_{\text{исп}}}{T_o} - 1 \right) \cdot u_f + \frac{T_{\text{исп}}}{T_o} \cdot \frac{M_1}{M_{\Gamma}} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_1} \cdot (u_f \pm u_s) \right],$$

где T_o – начальная температура аэровзвеси; $T_{\text{исп}}$ – температура зоны испарения; M_1 , M_2 – молекулярная масса воздуха и горючего.

При рассмотрении предельных (по концентрации) условий распространения пламени содержание горючего в аэровзвеси невелико. Поэтому последнее соотношение можно свести к пропорции

$$u_{\text{H}} = k \cdot u_f,$$

в которой коэффициент пропорциональности $k \approx 1$.

С целью упрощения математического аппарата примем

$$u_f = u_{\text{H}}. \quad (4.29)$$

Решение системы уравнений (4.26-4.29) приводит к получению зависимости $u_f = u_{\text{H}}(\rho_s)$. Эта зависимость графически представлена на *рис. 4.21*.

Обозначим $\rho_{\Gamma\text{H}}$ и $\rho_{\Gamma\text{В}}$ – соответственно нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени; $\rho_{\Gamma\text{M}}$ – концентрацию горючего, при которой достигается максимальная скорость распространения пламени; $u_{\text{H,макс}}$, $u_{\text{H,мин}}$ – пороговые значения скорости распространения

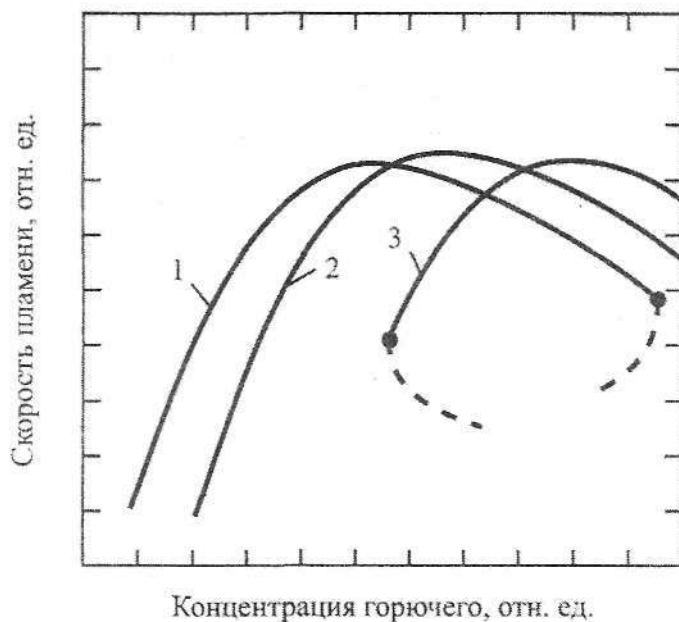


Рис. 4.21. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации горючего в азровзвеси
 1 — пламя движется снизу вверх
 2 — пламя движется по покоящимся фазам
 3 — пламя движется сверху вниз

пламени на пределах. Для получения искомого результата в виде аналитической зависимости соотношение для u_H удобно аппроксимировать степенным многочленом:

$$u_H = \begin{cases} u_{H, \max} \left[1 - \left(\frac{\rho_\Gamma - \rho_{\Gamma M}}{\rho_{\Gamma B} - \rho_{\Gamma M}} \right)^2 \right], & \rho_\Gamma \geq \rho_{\Gamma M} \\ u_{H, \max} \left[1 - \left(\frac{\rho_{\Gamma M} - \rho_\Gamma}{\rho_{\Gamma M} - \rho_{\Gamma B}} \right)^2 \right], & \rho_\Gamma < \rho_{\Gamma M} \end{cases} \quad (4.30)$$

$$u_H \geq u_{H, \min}$$

Ветви кривой 2 на *рис. 4.21* по обе стороны от максимума $\rho_\Gamma = \rho_{\Gamma M}$ аппроксимируются гиперболами. Решение системы уравнений (4.27-4.30)

приводит к алгебраическому уравнению третьей степени от u_f разрешимому в квадратурах. Анализ решения этого уравнения показывает, что в общем случае заданной концентрации аэрозоля соответствует несколько гипотетических значений скорости распространения фронта пламени. Для выбора решения, реализующегося в реальных пламенах, необходимо оценить устойчивость движения фронта пламени. Уравнение для определения скорости пламени имеет вид:

$$u_f = u_H \cdot \left(\rho_S \pm \rho_S \frac{u_S}{u_f} \right). \quad (4.31)$$

Динамику установления стационарного значения скорости перемещения фронта пламени по уравнению (4.17) учтем следующим образом:

$$\frac{d}{dt} u_f + \frac{1}{\tau_f} \left[u_f - u_H \left(\rho_S \pm \rho_S \frac{u_S}{u_f} \right) \right] = 0, \quad (4.32)$$

где τ_f – характерное время процессов (прогрева, испарения, горения) во фронте пламени.

Применив к уравнению (4.32) метод исследования на устойчивость к малым возмущениям скорости u_f , предложенный академиком Я. Б. Зельдовичем с сотр., и представив нестационарное решение уравнения (4.32) в виде $u_f + u'_f$ (где u'_f – малая нестационарная добавка) получим уравнение, описывающее развитие возмущения u'_f во времени:

$$\frac{d}{dt} u'_f + \frac{u'_f}{\tau_f} \left[1 - \frac{\sigma}{\sigma u_f} \cdot u_H \cdot \left(\rho_S \pm \rho_S \frac{u_S}{u_f} \right) \right] = 0 \quad (4.33)$$

Общее решение уравнения (4.19) имеет вид:

$$u'_f = c \cdot \exp \left\{ - \left[1 - \frac{\sigma}{\sigma u_f} \cdot u_H \cdot \left(\rho_S \pm \rho_S \frac{u_S}{u_f} \right) \right] \cdot \frac{t}{\tau_f} \right\}, \quad (4.34)$$

где C – произвольная постоянная.

Условием устойчивости решения уравнения (4.32) является затухание возмущения u'_f во времени, то есть выражение в квадратных скобках (4.34) должно быть положительным:

$$1 - \frac{\sigma}{\sigma u_f} \cdot u_H \cdot \left(\rho_s \pm \rho_s \frac{u_s}{u_f} \right) \geq 0. \quad (4.35)$$

Несложные преобразования позволяют представить соотношение (4.21) в виде:

$$\frac{1 \pm \frac{u_s}{u_f}}{1 \pm \frac{u_s}{u_f} \pm \rho_s \cdot \frac{u_s}{u_f} \cdot \frac{d}{d\rho_s} u_f} \geq 0. \quad (4.36)$$

Анализ полученного соотношения позволяет заключить, что границей между устойчивой и неустойчивой ветвями решения уравнения (4.32) является такая концентрация частиц, когда

$$\frac{d}{d\rho_s} u_f = \infty.$$

Кривая 1 на рис. 4.21 характеризует изменение скорости распространения плоского фронта пламени вверх в зависимости от концентрации горючего. Эта кривая соответствует решению уравнения (4.31). Пунктиром показана ветвь этого решения, соответствующая неустойчивому движению фронта пламени в аэрозвеси. Как и следовало ожидать величина нижнего концентрационного предела распространения пламени для фронта, распространяющегося вверх, оказывается меньше, чем в газозудной смеси. Этот вывод подтверждается экспериментом: нижний концентрационный предел распространения пламени для веществ в состоянии аэрозоля примерно вдвое ниже, чем предел для тех же веществ в газообразном состоянии.

Из уравнения (4.32) следует:

$$\rho_s^* = \rho_{ГН} + \frac{u_{H, \text{max}}}{u_{H, \text{max}} + u_s}, \quad (4.37)$$

где ρ_s^* — нижний концентрационный предел распространения пламени для случая, когда пламя распространяется вверх по аэрозвеси.

На рис. 4.22 на примере аэрозоля тетралина сопоставлены результаты расчета по уравнению (4.37) с экспериментальными данными. Для тетралина:

$$\rho_s^0 = 0,89 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, u_{H, \text{мин}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м/сек}, u_{H, \text{макс}} = 0,5 \text{ м/сек}.$$

Проанализируем ситуацию, когда пламя распространяется по аэрозвеси сверху вниз. Анализ устойчивости решения соотношения (4.37) приводит к выделению трех областей качественно различного поведения пламени:

- область I - $0 \leq u_s \leq u_{H, \text{мин}}$
- область II - $u_{H, \text{мин}} \leq u_s \leq u_{H, \text{макс}}$
- область III - $u_{H, \text{макс}} \leq u_s$

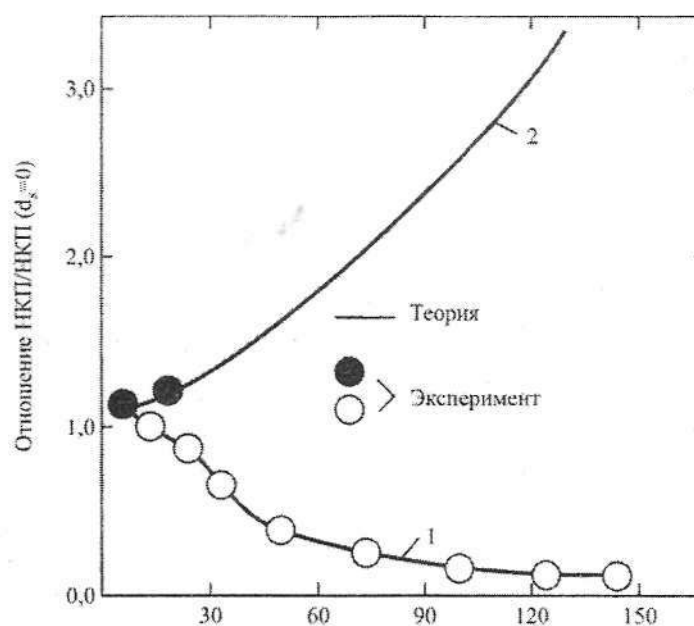


Рис. 4.22. Экспериментальная и расчетная зависимости НКП (в относительных единицах) от концентрации тетралина в воздухе
 1 – движение пламени снизу вверх
 2 – движение пламени сверху вниз

Распространение пламени при скоростях оседания частиц, приходящихся на область I, незначительно отличается от случая парофазного горения. График скорости распространения пламени незначительно сдвинут относительно опорного (кривая 2 на рис. 4.21), сохраняя все его особенности, включая близкие значения нижнего концентрационного предела

распространения пламени. Для аэрозолей органических веществ область соответствия ограничена величиной $u_s \ll 5 \cdot 10^{-2}$ м/сек, что с учетом соотношения (4.27) приводит к ограничению диаметра частиц $d_s \leq 10$ мкм.

Область II характеризуется появлением решения, отвечающего неустойчивому движению фронта пламени (кривая 3 на рис. 4.21, неустойчивая ветвь обозначена пунктиром). При этом нижний концентрационный предел распространения пламени и предельная скорость распространения пламени резко возрастают с увеличением диаметра частиц (соответственно с увеличением скорости оседания).

Полагая линейную зависимость u_H от концентрации горючего в околопредельной смеси (что справедливо для скоростей распространения пламени $u_s \cdot u_f < u_{H, \max} \cdot 0,5$), получим выражения для НКП (ρ_s^*) и предельной скорости u_f^* следующего вида:

$$\rho_s^* = \rho_{ГМ} \cdot \left[1 + \frac{u_s}{u_{H, \max}} \cdot \frac{\rho_{ГМ} - \rho_{ГН}}{\rho_{ГМ}} + \sqrt{1 + \frac{u_H}{u_{H, \max}} \cdot \frac{\rho_{ГМ} - \rho_{ГН}}{\rho_{ГМ}} - 1} \right]. \quad (4.38)$$

$$u_f^* = u_{H, \max} \cdot \frac{\rho_s^* - \rho_{ГМ}}{\rho_{ГМ} - \rho_{ГН}} \quad (4.39)$$

Результаты вычисления нижнего концентрационного предела распространения пламени по соотношению (4.38) сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 4.22. При скорости оседания частиц $u_s > u_{H, \max}$ (область III) распространение пламени вниз оказывается невозможно, поскольку частицы горючего движутся быстрее фронта пламени и горючее не поступает в зону горения. Оценка диаметра частиц, при котором реализуется рассмотренный случай, для тетралина дает $d_s > 140$ мкм.

В заключение данного раздела сформулируем выводы для случая относительного движения фаз в горящей аэрозвеси. Относительное движение фаз аэрозвеси влияет на температуру горения и, следовательно, на скорость распространения пламени. Если относительная скорость частиц и воздуха ($u_s - u_1$) направлена в сторону фронта пламени, горение аэрозвеси ускоряется по отношению к случаю неподвижных фаз: возрастают температура горения и скорость распространения пламени. Если ($u_s - u_1$) направлена от фронта пламени, горение может замедляться вплоть до полного прекращения.

Гидродинамический анализ горения аэрозолей. Сильное влияние относительного движения фаз аэрозоля на распространение пламени наталкивает на поиски причин, вызывающих это относительное движение в горящих аэродисперсных системах. Априори можно предположить, что столь сильное влияние должно обуславливать обратную связь процессов в горящем аэрозоле, которая способна интенсифицировать это движение (рассеяние) фаз аэрозоля. В этом отношении представляет большой интерес гидродинамический анализ поведения фаз аэрозоля в условиях возмущения плоского фронта пламени. Как будет показано, гидродинамика горения двухфазной системы такова, что процессы разрушения ламинарного фронта пламени в таких системах интенсифицируются в большей степени, чем в гомогенных средах. Излагаемый ниже механизм разрушения плоского фронта пламени в аэродисперсных системах, по-видимому, обуславливает переход от плоско-ламинарных режимов горения аэрозолей к турбулентному.

Для этого исследуется линейная устойчивость плоского фронта пламени, рассматриваемого как поверхность гидродинамического разрыва. Возможность получить точное решение задачи в линейном приближении даст в дальнейшем возможность исследования характера гидродинамического движения фаз горящего аэрозоля при значительных искривлениях зоны горения.

Устойчивость плоской зоны горения в аэрозоле будем исследовать по следующей схеме. Постулируя кондуктивный механизм распространения пламени, характерные размеры в задаче выберем таким образом, чтобы шириной зоны значительных градиентов физических параметров (область прогрева свежей смеси, область химической реакции и область релаксации мелкомасштабных — на длинах порядка расстояний между частицами — неоднородностей распределения физических величин) можно было пренебречь. В дальнейшем эту зону будем рассматривать в виде поверхности газодинамического разрыва и именовать фронтом пламени. Предположим, что в невозмущенном горении аэрозоле горючее (монодисперсные частицы) распределено равномерно по объему и находится с окислителем (воздухом) в относительном покое, т. е. действием силы тяжести пренебрегаем. Для исследования устойчивости плоского фронта пламени выберем систему координат, в которой первоначально невозмущенное пламя покоится и совпадает с плоскостью координат (y,z) , свежая

смесь ($x < 0$) набегают на фронт пламени со скоростью $u_1 = u_s$, газообразные продукты горения ($x > 0$) уносятся со скоростью u_2 . Штрихом отмечены малые нестационарные добавки – возмущения величин, характеризующих стационарное поле течения; $\alpha = \frac{\rho_1 + \rho_s}{\rho_2}$ коэффициент расширения продуктов горения; u_n – нормальная скорость распространения пламени по аэрозолю, которая принимается равной нормальной составляющей скорости поступления воздуха свежей смеси во фронт пламени (в невозмущенном состоянии $u_n = u_1 = u_s = u_2/a$); ρ_s^0 – плотность материала частиц; d_s – диаметр частиц; $l_s = d_s \left(\frac{\pi \cdot \rho_s}{6 \cdot \rho_s} \right)^{1/3}$ среднее расстояние между

частицами в аэрозоле; $\tau_s = \frac{1}{18} \cdot \frac{\rho_s^0 d_s^2}{\rho_1 v_1}$ – стоксово время релаксации относительной скорости фаз аэрозоля; K_6 – константа диффузионного горения частицы топлива; t_f – характерное время релаксации процессов во фронте пламени; $l_f = a u_n t_f$ – физическая толщина фронта пламени;

$L, K = \frac{2\pi}{L}, \omega (\text{Re } \omega > 0)$ – соответственно период, волновой вектор и инкремент роста во времени возмущения фронта пламени. В дальнейшем для количественных оценок будут использоваться следующие значения параметров, характеризующих нижнепредельный* аэрозоль тетралина:

$$\rho_s = 4 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}, u_1 = u_n = 0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, \rho_s^0 = 9 \cdot 10^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$K_s = 10^6 \text{ с} \cdot \text{м}^2, \rho_1 = 1,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}, x_1 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$x_1 = 0,58 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, v_1 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$v_2 = 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \alpha = 5, u_2 = \alpha u_1 = 0,5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Предположим, что характерное время релаксации процессов во фронте пламени определяется как $\tau_f = \max \left(\frac{x_1}{u_n^2}; K_s d_s^2; \frac{l_s^2}{4x_2} \right)$, где члены в круглых

скобках соответствуют стадии кондуктивного прогрева свежей смеси, времени диффузионного горения частицы, а также времени релаксации (в диффузионном приближении) мелкомасштабных неоднородностей горячей аэродисперсной системы. Оценки показывают, что в практически важном случае горения частиц аэрозоля в диффузионном режиме ($d_s \geq 10^{-4}$ м):

* Аэрозоль с концентрацией горючего, равной нижнему концентрационному пределу распространения пламени.

$$\tau_f = \frac{l_s^2}{4x_2}$$

Рассмотрим малое, периодическое вдоль оси y (с периодом L) возмущение поверхности фронта пламени, вызывающее возмущение векторов скорости фаз в плоскости (x, y) . Исследование устойчивости фронта пламени к выбранному типу возмущений будем проводить в приближении:

$$l_s \ll l_f; l_f \ll L; \frac{1}{\text{Re}_1} = \frac{v_1}{u_1 L} \ll 1; \frac{1}{\text{Re}_2} = \frac{v_2 |\omega|}{u_2^2} \ll 1, \quad (4.40)$$

где Re – число Рейнольдса, построенное по характерному масштабу неоднородностей, вносимых возмущением, и равному соответственно L и $\frac{u_2}{|\omega|}$

Первое из условий (4.40) оправдывает принятое изображение фаз в виде взаимопроникающих континуумов, второе условие отвечает описанию фронта пламени поверхностью газодинамического разрыва, остальные условия определяют асимптотическое приближение, когда эффектами переноса (вязкостью и теплопроводностью газа) в уравнениях движения среды можно пренебречь. Течение продуктов горения и свежей смеси, возникающее в результате возмущения вблизи фронта пламени, подчиняется линейризованным уравнениям механики соответственно одно- и двухскоростного континуума с точки зрения феноменологического подхода:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \bar{\omega}'_i + (\bar{\omega}_i \nabla) \bar{\omega}'_i &= \frac{1}{\rho_i} \nabla P'_i + \gamma_i \frac{\bar{\omega}'_s - \omega'_i}{\tau_s}, \quad i=1,2; \\ d_i v \bar{\omega}'_i &= 0, \quad i=1,2; \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho'_s + (\bar{\omega}_s \nabla) \rho'_s + \rho_s d_i v \bar{\omega}'_s &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t} \bar{\omega}'_s + (\bar{\omega}_s \nabla) \bar{\omega}'_s &= \frac{\bar{\omega}_1 - \omega'_s}{\tau_s}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

где $\gamma_1 = \frac{\rho_s}{\rho_1}$, $\gamma_2 = 0$.

Отметим, что вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени $\gamma_1 \ll 1$ (для тетралина $\gamma_1 = 0,032$), т. е. массовая доля конденсированной фазы в аэрозоле мала. Далее легко получить решение (4.41) для возмущений, пропорциональных примерно $\exp(\omega t + iKy)$. Ана-

лиз показывает, что решение не имеет особенностей при $\gamma_l = 0$, и в силу малости параметра γ_l влиянием конденсированной фазы аэрозоля как на движение воздуха, так и в уравнениях баланса (граничные условия) будем в дальнейшем пренебрегать, т. е. $\gamma_l \rightarrow 0$. Тогда решение для возмущенных параметров газовой фазы принимает вид:

$$\begin{aligned} u'_1 &= -\frac{AK}{\rho_1(\omega + u_1K)} \exp(\omega t + iKy + Kx) \\ v'_1 &= -\frac{iAK}{\rho_1(\omega + u_1K)} \exp(\omega t + iKy + Kx) \\ \rho'_1 &= A \exp(\omega t + iKy + Kx); \quad \rho'_2 = C \exp(\omega t + iKy - Kx) \quad (4.42) \\ v'_2 &= \left[B \frac{\omega}{iKu_2} \exp\left(\frac{\omega}{u_2} x\right) - C \frac{iK}{\rho_2(\omega - u_2K)} \exp(-Kx) \right] \exp(\omega t + iKy) \\ u_2 &= \left[B \exp\left(-\frac{\omega}{u_2} x\right) + C \frac{iK}{\rho_2(\omega - u_2K)} \exp(-Kx) \right] \exp(\omega t + iKy) \end{aligned}$$

где A, B, C – произвольные константы

Решение для возмущенных параметров конденсированной фазы имеет вид

$$\begin{aligned} u'_s &= \frac{u'_1}{1 + \omega\tau_s + Ku_1\tau_s} \\ v'_s &= \frac{v'_1}{1 + \omega\tau_s + Ku_1\tau_s} \end{aligned} \quad (4.43)$$

В соответствии с выбранным типом возмущений форма поверхности фронта пламени представляется в виде:

$$x_f = F \exp(\omega t + iKy), \quad (4.44)$$

где F – произвольная константа.

На *рис. 4.23* приведена схема «линий тока» конденсированной (пунктирные линии) и газовой (сплошные линии) фаз вблизи искривленного фронта пламени. Искривление и ускоренное движение фронта вызывает изменение направления и величины скорости движения воздуха. В свою очередь, воздух увлекает частицы горючего, которые в силу инерционности отстают от ускоренно движущейся газовой фазы. Последнее при-

водит к различию в скоростях поступления горючего и окислителя во фронт пламени (фазодинамический эффект), что с необходимостью ведет к изменению температуры горения и нормальной скорости горения аэрозоля, влияющим на дальнейшее ускорение и искривление фронта. Отмеченная связь процессов в горящем аэрозоле определяет возможность существования специфического для дисперсных систем механизма разрушения плоского фронта пламени наряду с его гидродинамической неустойчивостью, известной из теории гомогенного горения. Установим количественную связь между инкрементами роста и волновыми векторами периодических возмущений плоского фронта пламени.

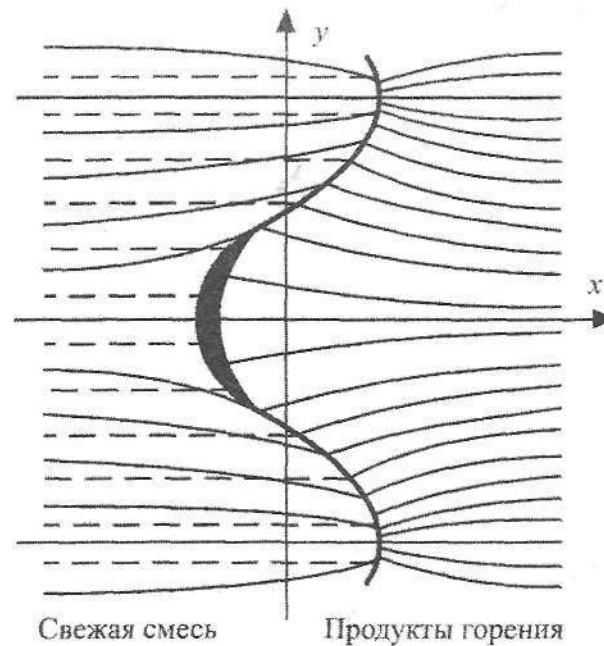


Рис. 4.23 Поле течения фаз вблизи искривленного фронта пламени

В решения (4.42), (4.43) и уравнение искривленной поверхности фронта (4.44) входят четыре неопределенные константы A, B, C, F , которые можно найти из граничных условий: двух условий неразрывности движения фронта пламени относительно свежей смеси и продуктов горения и двух условий сохранения компонент импульса произвольного элемента фронта пламени. Ввиду указанного влияния возмущений фронта пламени на нормальную скорость горения ($U_n = 0$), граничные условия на

фронте пламени следует модифицировать с учетом влияния коротковолновых возмущений на нормальную скорость распространения пламени

$$\begin{aligned}
 u'_1 - \frac{\partial}{\partial t} x_f &= u'_H \\
 u'_2 - \frac{\partial}{\partial t} x_f &= (\alpha u_H)' \\
 v'_2 + u_2 \frac{\partial}{\partial y} x_f &= v'_1 + u_1 \frac{\partial}{\partial y} x_f \\
 P'_2 + [P_2 (\alpha u_H)^2]' &= P'_1 + (\rho_1 u_H^2)',
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

где приращение (штрих) берется по правилу взятия производной.

Для использования граничных условий (4.45) необходимо определить вид зависимости флуктуации p'_2 и u'_H от порождающих их флуктуации параметров свежей смеси $p'_1, p'_s, v'_s - v'_1, u'_s - u_1$. Из соотношений

(4.42), (4.43) следует $\frac{d}{dt} \rho'_1 = \frac{d}{dt} \rho'_s = 0$, следовательно, $p'_s = p'_1 = 0$, т. е. в

линейном приближении концентрация фаз аэрозоля не изменяется. Из симметрии плоского фронта пламени к отражению в плоскости (x, z) следует, что искомая зависимость не чувствительна к изменению знака аргумента $v'_s - v'_1$, т. е. в линейном приближении отсутствует. Таким образом, флуктуации u'_H и p'_2 пропорциональны $(u'_s - u_1)$

$$u'_H = A_u (u'_s - u_1) \tag{4.46}$$

$$\frac{p'_2}{\rho_2} = -\frac{\alpha - 1}{\alpha u_1} (u'_s - u_1), \tag{4.47}$$

где A_u – коэффициент, определяемый конкретными особенностями механизма распространения пламени по аэрозолю.

Выражение для коэффициента пропорциональности в (4.47) получено в предположении о сходстве теплофизических свойств воздуха и продуктов горения, причем принимали, что плотность последних обратно пропорциональна температуре горения, линейно зависит от относительного содержания горючего в потоке свежей смеси во фронт пламени. Отметим, что соотношения (4.46) и (4.47) отражают основные проявления фазодинамического эффекта при возмущении плоского стационарного фронта пламени – соответственно изменение нормальной скорости горения и изменение плотности продуктов горения (температуры го-

рения). Из (4.47) с учетом (4.42), (4.43) следует, что периодическое возмущение фронта пламени приводит к уменьшению плотности (увеличению температуры) продуктов горения для выпуклых (по отношению к продуктам реакции) участков фронта пламени и увеличение плотности (уменьшение температуры) продуктов горения для вогнутых участков.

Подставляя решения (4.42) и (4.43) в условия (4.45) с учетом (4.46), (4.47) и соотношений $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{u_2}{u_1} = \alpha$, вытекающих из постановки задачи

($\gamma_1 \rightarrow 0$), получим систему из четырех однородных алгебраических уравнений относительно неопределенных коэффициентов A, B, C, F . Для того, чтобы существовало нетривиальное решение этой системы, необходимо приравнять нулю ее определитель. Это приведет к следующему уравнению для определения инкремента возмущений:

$$\begin{aligned} & \tilde{\omega}^3 [A_u(\alpha - 1) - 2] + \tilde{\omega}^2 [-(\alpha + 1) + (\alpha^2 - 3\alpha - 2)\tilde{K} + \\ & + (\alpha - 1)(2\alpha + 1)A_u\tilde{K}] + \tilde{\omega} [-2\alpha\tilde{K} + \alpha(2\alpha - 4)\tilde{K}^2 + \\ & + 3\alpha(\alpha - 1)A_u K^2] + \alpha(\alpha - 1)(1 + \tilde{K} + A_u K)\tilde{K}^2 = 0, \end{aligned} \quad (4.48)$$

где введены безразмерные величины

$$\tilde{\omega} = \omega_1 \tau_s \text{ и } \tilde{K} = Ku_H \tau_s.$$

Уравнение (4.48) отличается от уравнения для инкрементов возмущений фронта пламени в гомогенных системах. Это связано с проявлением фазодинамического эффекта в аэродисперсных системах, т. е. отличием от нуля правых частей соотношений (4.46) и (4.47). Если в предельном переходе $u'_s - u'_l \rightarrow 0$, что в соответствии с (4.43) означает $\tilde{K}_1 \tilde{\omega} \rightarrow 0$, оставить в уравнении (4.48) главные по порядку слагаемые, то с точностью до обозначений получим характеристическое уравнение:

$$(\alpha + 1)\tilde{\omega}^2 + 2\alpha K \omega + \alpha(1 - \alpha)K^2 = 0. \quad (4.49)$$

Условие $A_u \rightarrow 0$, при котором обращается в нуль правая часть (4.46) и исчезает влияние возмущения фронта пламени на нормальную скорость горения, недостаточно для предельного перехода уравнения (4.48) в уравнение (4.49). Это связано с дестабилизирующим воздействием на движение пламени в аэрозолях флуктуации коэффициента расширения продуктов горения, возникающих при искривлении фронта пламени.

Из уравнения (4.48) следует, что необходимым условием развития возмущений фронта пламени в аэрозоле является различие плотностей продуктов горения и свежей смеси $\alpha > 1$.

Необходимо отметить, что представление фронта пламени в виде поверхности газодинамического разрыва накладывает ограничение на величину инкрементов возмущений. Действительно, флуктуации нормальной скорости должны приводить к флуктуациям толщины фронта пламени, определяемой выражением $\alpha u_H \tau_f$. В рассматриваемом приближении скорость изменения толщины фронта пламени должна быть намного меньше скорости роста амплитуды возмущений

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} (\alpha u'_H \tau_f) \right| \ll \left| \frac{\partial}{\partial t} x_f \right|.$$

откуда с учетом (4.43-4.46) получим оценку $\frac{\alpha}{2} |\omega| \tau_f \ll 1$. (4.50)

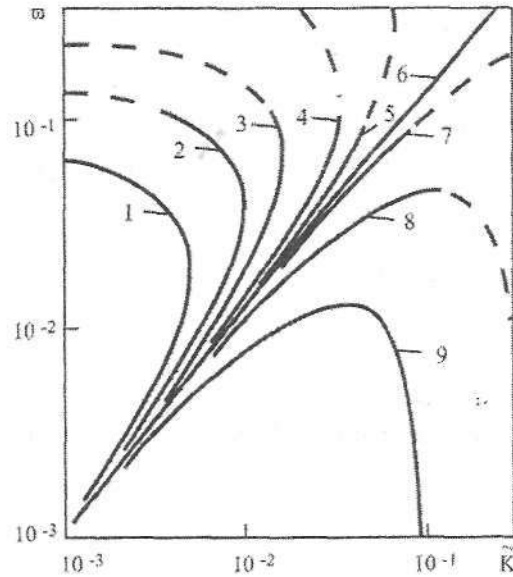


Рис. 4.24. Зависимость инкрементов возмущения $\tilde{\omega}$ от волновых чисел \tilde{K} .

1 — $A_u=20$; 2 — $A_u=10$; 3 — $A_u=5$; 4 — $A_u=2$; 5 — $A_u=0$;
6 — решение уравнения (5.10), 7 — $A_u=-1$; 8 — $A_u=-3$; 9 — $A_u=-10$

Для достаточно крупных частиц тетралина ($d_s > 10^{-4}$ м) система условий (4.40) и (4.50) сводится к $\tilde{K} \ll \frac{2\pi}{\alpha} \cdot \frac{\tau_s}{t_f} \approx 1$, $|\tilde{\omega}| \ll \frac{2}{\alpha} \cdot \frac{\tau_s}{t_f} \approx 0,5$ (4.51)

Семейство действительных решений (4.48), отвечающих различным значениям A_u , и решение (4.49) для $\alpha = 5$ приведены на *рис. 4.24* [нисходящая ветвь действительной составляющей комплексно-сопряженных корней (4.48), берущая начало в точке обращения в нуль производной $\frac{d\tilde{K}}{d\omega}$, на рисунке не показана]. Пунктиром обозначены ветви реше-

ний(4.48), анализ которых некорректен в силу приближения (4.51): выполнение необходимых неравенств наблюдается при различии сравниваемых величин не менее чем в 5 раз. При тепловом механизме распространения нижепредельного пламени наиболее вероятными, по-видимому, являются положительные значения коэффициента A_u , которым отвечает увеличение (уменьшение) нормальной скорости горения для выпуклых (вогнутых) участков фронта пламени, коррелирующее с флуктуациями температуры горения. Вместе с тем возможны отрицательные значения параметра. При жесткой координатной связи передней границы пламени с решеткой частиц движение (дрейф) последних увлекает за собой пламя и в соответствии с (4.46) коэффициент $A_u = -1$. Из графиков (см. *рис. 4.22*) видно, что при $A_u \geq 0$ фазодинамический эффект дестабилизирует горение аэродисперсной системы по отношению к соответствующей гомогенной (кривая б), при $A_u < 0$ – стабилизирует. Существенная дестабилизация фронта пламени наступает в случае $A_u > A_u^* \approx 2$ когда появляется многозначная зависимость инкрементов возмущения от волнового числа (кривые 1–3) и берущая начало при $\tilde{\omega} = 0$, $\tilde{K} = 0$ «гидродинамическая» ветвь решений (4.48) переходит в «фазодинамическую» ветвь, которая при достаточно высоком значении A_u имеет конечный положительный

инкремент плоского ($\tilde{K} = 0$) фронта пламени $\omega(0) = \frac{\alpha+1}{A_u(\alpha-1)-2}$. В ча-

стности, $\omega(0) = 0,07$ при $A_u = 29$, $\alpha = 5$.

Отметим, что характер зависимостей 1-4 (см. *рис. 4.24*) не является основанием для установления границы устойчивых искривлений фронта пламени. Исследование быстроразвивающихся возмущений в нарушение условия (4.50), как и уточнение величины A_u^* , входящей в критерий (4.52), возможно в следующих приближениях теории, учитывающих конечную ширину фронта.

Таким образом, картина потери устойчивости фронтом пламени в аэрозоле существенно зависит от A_u . Оценим этот параметр для аэрозоля тетралина. Величину A_u можно определить экспериментально в опытах по горению аэрозоля в вертикальной трубе, где относительная скорость фаз $u_s - u_l$ перед распространяющимся снизу вверх фронтом пламени обусловлена гравитационным оседанием частиц. Анализируя подобные эксперименты с моодисперсным аэрозолем тетралина ($d_s = 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ м) можно принять, что характеристики нижнепредельного пламени в аэрозоле (концентрационный предел распространения, околопредельная скорость) зависят только от соотношения горючего и окислителя, поступающих в зону горения. Исходя из этой гипотезы, возмущение относительной доли горючего во фронте пламени можно по аналогии с (4.47) записать в виде

$$\frac{\rho'_s}{\rho_l} = \frac{u'_s - u'_l}{u_H} \cdot \frac{\rho'_s}{\rho_l}. \quad (4.52)$$

Отсюда получаем выражение для флуктуации нормальной скорости распространения пламени

$$u'_H = \frac{d}{d\rho_s}(u_H)\rho'_s = \frac{\rho_s}{u_H} \cdot \frac{d}{d\rho_s}(u_H)(u'_s - u'_l). \quad (4.53)$$

Сравнивая (4.46) и (4.53), получим $A_u = \frac{\rho_s}{u_H} \cdot \frac{d}{d\rho_s}(u_H)$.

Резкое увеличение нормальной скорости пламени в аэрозоле на величину $\Delta u_H = 0,4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (с $0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ до $0,5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) происходило при относительном изменении пороговой концентрации $\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} = 0,3$. Отсюда получа-

ем оценку $A_u \cong \frac{\rho_s}{u_H} \cdot \frac{\Delta u_H}{\Delta \rho_s} \approx 10$.

В соответствии с критерием дестабилизации $A_u > 2$, следовательно, неустойчивость горения нижнепредельных аэрозолей тетралина возможно связать с фазодинамическим эффектом при рассеянии свежей смеси на искривленных и (или) ускоренно движущихся участках фронта пламени.

Таким образом, гидродинамический анализ горения аэродисперсных систем показал, что относительное движение фаз возникает не только в процессе гравитационного оседания частиц пыли, но и в результате вы-

нужденного рассеяния фаз аэрозоля при искривлении зоны горения. При этом в последнем случае гидродинамика двухфазной системы стимулирует разрушение плоского фронта пламени и, следовательно, переход горения аэрозоля от плосколаминарной формы к турбулентной. Важнейшим выводом из сказанного выше является заключение о неправомерности переноса представлений о постоянстве «нормальной» скорости горения на аэродисперсные системы, поскольку искривление фронта пламени меняет соотношение горючего и окислителя, поступающих в зону горения (фазодинамический эффект), а следовательно, меняется температура горения и скорость движения зоны химической реакции по свежей смеси.

Фазодинамический режим распространения пламени по аэродисперсной системе. Конвективная (турбулентная) форма движения пламени по аэрозолю является наиболее распространенной.

Специфические особенности конвективного горения аэрозолей выражаются следующей упрощенной схемой: расширяющиеся газообразные продукты горения «просеиваются» сквозь решетку частиц свежей смеси, способствуя их разогреву и воспламенению.

Трудности построения математической модели конвективного горения заключаются в том, что оказывается необходимым объединить две сложные сами по себе задачи. Во-первых, требуется иметь четкие представления о микроскопическом («эстафетном») механизме процессов во фронте пламени, и, во-вторых, необходимо учитывать относительное движение (в том числе – случайное вследствие турбулентных флуктуации) фаз аэрозоля, как мощный фактор воздействия на развитие процесса горения аэродисперсной системы. В настоящее время отсутствуют достаточно глубокие исследования каждой из составляющих проблем комплексной задачи конвективного горения, поэтому преждевременно формулировать постановку этой задачи в общем виде. Тем не менее, на основании известных фактов можно в упрощенной постановке решить некоторые задачи конвективного горения, позволяющие сделать по крайней мере качественные выводы о характеристиках пожарной опасности органических аэрозолей.

Ниже, в качестве примера, приводится приближенное решение задачи о распространении «языка» пламени по аэрозолю. Кинограммы распространения пламени по аэрозолям органических веществ (при высокой степени однородности распространения горючего и квазиламинарном те-

чении фаз) свидетельствуют о повышенной неустойчивости фронта пламени. Это проявляется в значительном увеличении поверхности горения, языкообразном искривлении ведущей части фронта пламени и самоускорении пламени, особенно вблизи нижнего концентрационного предела распространения (НКПР).

Качественное исследование движения фаз перед искривленным фронтом пламени показывает, что вблизи ведущих точек пламени относительная концентрация горючего во фронте пламени оказывается выше, чем в свежей смеси. Следовательно, «язык» пламени, именуемый в дальнейшем лидером, способен распространяться по аэрозолю с концентрацией горючего ниже НКПР плоского фронта пламени.

В излагаемой далее модели процесса горения под лидером понимается разогретая продуктами сгорания осесимметричная полубесконечная выпуклая область аэродисперсного облака, осесимметрично обтекаемая при движении холодным потоком свежей смеси (схема лидера показана на рис. 4.25). Устойчивость данной геометрической формы тела лидера не рассматривается. Задача о скорости распространения пламени по аэрозолю в фазодинамическом режиме горения сводится к вычислению стационарной скорости движения лидера по свежей смеси. Поставленная задача решается совместным интегрированием уравнений движения фаз аэрозоля по обе стороны от оболочки лидера – границы между свежей смесью и продуктами сгорания. Принимая физические предпосылки модели, изложенной в предыдущем разделе, стационарные уравнения движения среды запишем в следующем виде:

$$(\omega_i \nabla) \omega_i = -\nabla P / \rho_i, \quad d_{iv} \omega_i = 0, \quad i = 1, 2, \quad (4.54)$$

$$(\omega_s \nabla) \omega_s = (\omega_1 - \omega_s) / \tau_s, \quad \frac{d}{dt} \rho_s = 0. \quad (4.55)$$

На бесконечно большом удалении от начала координат параметры системы имеют вид

$$u_1 = u_s = u_\infty, \quad v_1 = v_s = 0, \quad \rho_1 = \rho_0 \quad (4.56)$$

Система граничных условий на оболочке лидера имеет вид для области, являющейся фронтом пламени – $\omega''_1 = \omega''_2$

$$\varepsilon \omega_1^* = \omega_2^*, \quad P_1 + \rho_1 \omega_1^{*2} = P_2 + \rho_2 \omega_2^{*2} \quad (4.57)$$

вне этой области $\omega_1^* = \omega_2^* = 0$, $P_1 = P_2$, где ω^* , ω'' — компоненты скорости фазы на оболочке лидера, соответственно перпендикулярная (единичная нормаль \vec{n} , направленная внутрь лидера) и параллельная поверхности; u_n — стационарная скорость движения лидера.

В случае, когда фазы аэрозоля находятся в относительном движении, система (4.54)-(4.57) должна быть дополнена выражением для нормальной скорости пламени

$$\omega_1^* = u_n [\rho_s + \rho_s (\omega_s^* - \omega_i^*) / \omega_i^*]. \quad (4.58)$$

Для оценки величины ρ_s^* рассмотрим случай, когда $\tau_s \rightarrow \infty$. Пренебрегая завихренностью продуктов сгорания, представим поле течения газовой фазы с помощью метода особенностей в виде

$$\omega_i(\vec{r}) = \omega_i(x = -\infty) + \int dS_n \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \omega_i(\vec{r} - \vec{r}_n) / (\vec{r} - \vec{r}_n)^3, \quad i = 1, 2, \quad (4.59)$$

где интегрирование производится по поверхности пламени; dS_n — элемент поверхности пламени с векторной координатой \vec{r}_n ,

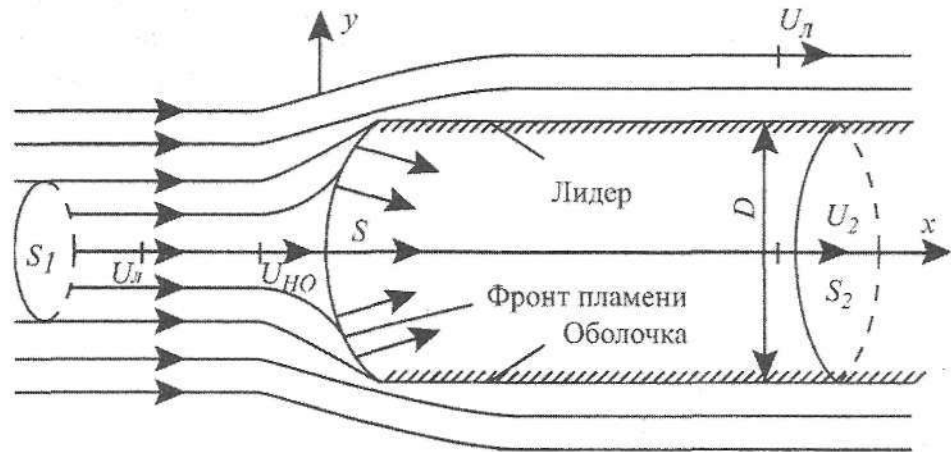


Рис. 4.25. Схема течения газовой фазы вблизи головной части лидера

В соответствии с выражением (4.58)

$$\omega_1^* = u_n [\rho_s + (\omega_1(x = -\infty), \vec{n} / \omega_1^*]. \quad (4.60)$$

Поле скоростей (4.59) удовлетворяет условиям (4.56)–(4.58) (кроме условий, связывающих давление по обе стороны от фронта пламени – следствие пренебрежения завихренностью продуктов сгорания), когда фронт пламени имеет форму трубы и занимает все ее сечение. При этом выражение для u_n имеет следующий вид:

$$u_n = \frac{\alpha+1}{2} u_H \left(\frac{\alpha+1}{2} \rho_s \right), \quad (4.61)$$

$$\text{откуда } \rho_s^* = 2\rho_s^*/(\varepsilon+1).$$

Ввиду сложности интегрирования уравнений движения (4.54) и (4.55) при $\tau_s \equiv (0, \infty)$ воспользуемся приближенным методом решения. Рассмотрим часть фронта пламени в виде трубки тока газовой фазы, охватывающей поверхность фронта пламени (рис. 4.25). Запишем интегралы уравнений движения (4.54). Из неразрывности течения следует, что

$$\rho_1 u_1 S_1 = \rho_1 \omega_1^* S = \rho_2 u_2 S_2, \quad (4.62)$$

где S_1, S_2 – площади соответствующих сечений трубки тока; ω_1^* – величина, усредненная по поверхности фронта пламени; S – нормальная скорость горения.

Отсутствие силы гидродинамического сопротивления при осесимметричном обтекании идеальной жидкостью тела с формой лидера приводит к сохранению потока импульса

$$\rho_1 u_1^2 S_1 = \rho_2 u_2^2 S_2. \quad (4.63)$$

Приближенность равенств (4.62) и (4.63) связана с завихренностью движения продуктов сгорания, которая приводит к некоторому распределению скоростей газовой фазы по сечению S_2 . Вводим феноменологический коэффициент

$$\beta = S \bar{\omega}_1^* / S_2 u_{HO} \sim 1, \quad (4.64)$$

где u_{HO} – нормальная скорость пламени на оси симметрии.

Коэффициент β выбирается из условия наилучшего согласия теоретических результатов с экспериментальными. Предполагая, что поле скоростей газа перед лидером близко к полю скоростей идеальной жидкости, обтекающей шар диаметром D (D – диаметр цилиндрической части тела лидера при $x \rightarrow \infty$), перепишем условие (4.58) в виде

$$u_{HO} = u_H [\rho_s + \rho_s (u_s - u_{HO}) / u_{HO}], \quad (4.65)$$

$$u_s - u_{HO} \approx u_H F(\tau_s u_{HO} / D);$$

$$F(x) = \begin{cases} 6x, & 1 > 6x > 0. \\ 1, & 6x \geq 1. \end{cases} \quad (4.66)$$

Приближенность равенства (4.66) связана с отсутствием точного решения соответствующей задачи (в разложении по степеням $1/\varepsilon\beta$ оставляли только главные члены). Преобразуя уравнения (4.62) и (4.66), получим

$$u_H = \alpha\beta u_H [\rho_s + \alpha\beta\rho_s F(\tau_s u_{HO} / D)], \quad (4.67)$$

откуда
$$\rho_s^* = \rho_s^* / [1 + \alpha\beta F(\tau_s u_{HO} / D)]. \quad (4.68)$$

Предположив, что в формулах (4.67) и (4.68) $\beta = 1$ [что коррелирует с результатом оценки (4.61)], получим, что скорость (u_H) лидера для органических аэрозолей на нижнем пределе ($\alpha = 5$) составляет примерно $30-50 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, а в максимуме ($\alpha = 10$) – несколько $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Для оценки величины ρ_s^* в формулу (4.67) подставим значение диаметра лидера, равное минимальному (исходя из области применения теории) поперечному размеру неустойчивости: $\tilde{K}_* = 0,1$; $D = (\pi / \tilde{K}_*) \tau_s u_{HO}$. Тогда получим $\rho_s^* \approx \rho_s^* / 2$.

Из приводимых оценок следует, что для органических частиц ($\rho_s = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) с диаметром $d_s = 50 \text{ мкм}$ снижение ρ_s^* в два раза по сравнению с ρ_s^* происходит при поперечном размере лидера $D = 10\pi\tau_s u_{HO} = 25 \text{ мм}$.

Дальнейшее снижение ρ_s^* , по-видимому, невозможно из-за сравнимых размеров диаметра лидера D и толщины фронта пламени $u_{HO} \tau_f$.

Таким образом, на примере простой модели конвективного горения показано, что искривление фронта пламени в аэрозоле вплоть до фрагментации на отдельные зоны горения («языки» пламени) приводит к обогащению ведущей части пламени горючим примерно в два раза по сравнению с плоским фронтом пламени. Разобранный пример показывает трудности описания турбулентного горения аэрозолей, так как конвективное движение фаз в свежей смеси меняет соотношение горючего и окислителя, поступающих во фронт пламени, и таким образом делает невозможным использование представлений о постоянстве нормальной скорости горения, широко применяемых в теории горения газопаровоздушных систем.

4.4. Диффузионное горение жидкостей.

Механизм горения. Для понимания механизма горения жидкостей следует иметь в виду, что их температура самовоспламенения (табл. 4.3) всегда значительно выше температуры кипения. Вследствие этого горение жидкостей всегда происходит в паровой фазе.

Таблица 4.3

Сопоставление температур кипения и самовоспламенения
горючих жидкостей

Жидкость	Температура, °С	
	самовосплам.	кипения
Ацетон	535	56,5
Бензол	560	80,1
Диэтиловый эфир	180	34,5
Этиловый спирт	404	78,4
Уксусная кислота	454	118,1
Этилацетат	400	77,1
Хлорбензол	640	132,0
Диэтиламин	310	55,2

Над поверхностью жидкости постоянно присутствует паровоздушная смесь, состоящая из паров жидкости и молекул воздуха. Концентрация паров характеризуется давлением насыщенных паров, которое существенно зависит от температуры жидкости. Эта зависимость описывается уравнением Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{d \ln P_{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (4.69)$$

где $P_{\text{нас}}$ – давление насыщенных паров жидкости при температуре T ;

$\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения.

Из уравнения (4.69) следует, что давление насыщенных паров (и, соответственно, их концентрация) с увеличением температуры жидкости возрастают экспоненциально. Поэтому, при некоторой температуре над поверхностью жидкости создается концентрация паров, равная нижнему кон-

центрационному пределу распространения пламени. При зажигании этих паров внешним источником возникает вспышка – сгорание образовавшейся паровоздушной смеси с выделением значительного количества тепла.

Часть этого тепла расходуется на дополнительное испарение горючей жидкости, и, таким образом, горение поддерживается непрерывным процессом испарения горючего с поверхности за счет тепла, подводимого от пламени.

Поскольку пламя имеет значительно более высокую температуру, чем начальная температура среды, после начальной вспышки скорость испарения увеличивается и возникшее пламя самоподдерживается.

В установившемся состоянии горение паровоздушной смеси характеризуется двумя взаимосвязанными процессами: испарением горючей жидкости за счет тепла, выделяемого в зоне пламени, и сгоранием поступающих в зону горения паров. В установившемся режиме скорости этих процессов должны быть равны.

В практически важных случаях сгорание образующихся паров происходит практически мгновенно, сразу после их поступления в зону горения и смешения с окружающим воздухом. Поэтому скорость выгорания* определяется скоростью испарения, как наиболее медленным процессом.

Таким образом, горение жидкости есть химический процесс сгорания ее паров, регулируемый скоростью испарения жидкости, зависящий от количества и условий подводимого к жидкости тепла, то есть от условий теплообмена между пламенем и поверхностью жидкости.

Механизм горения жидкости проиллюстрируем примером горения со свободной поверхности, например, в резервуаре. При достаточной концентрации паров и их зажигании над поверхностью жидкости возникает пламя, а уровень жидкости начинает опускаться. Достаточно быстро после возникновения горения устанавливается стационарный режим, характеризующийся постоянной скоростью выгорания. Схематически горение жидкости со свободной поверхности показано на *рис. 4.26* Сгорание в факеле пламени происходит за счет диффузионного смешения паров горючей жидкости и воздуха. Поверхность жидкости нагревается до температуры кипения. В процессе выгорания происходит прогрев жидкости в глубину.

* Под скоростью выгорания понимается скорость процесса уменьшения массы жидкости в процессе горения. Различают линейную скорость горения (мм/мин), характеризующую скорость снижения уровня жидкости при ее горении в резервуаре, и массовую (кг/м² час), характеризующую убыль массы жидкости в процессе горения с единицы поверхности в единицу времени.

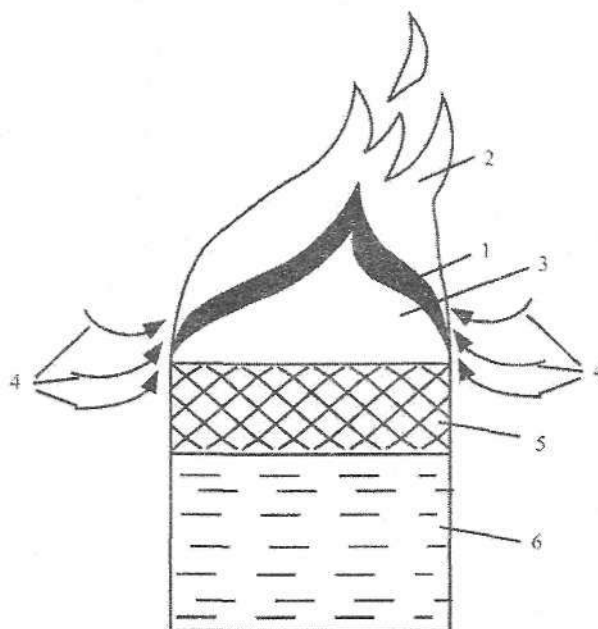


Рис. 4.26. Схема диффузионного горения жидкости
 1 – зона горения; 2 – зона догорания; 3 – пары жидкости;
 4 – конвективные токи воздуха; 5 – зона подогрева жидкости;
 6 – жидкость в резервуаре

Подвод тепла к жидкости в процессе диффузионного горения осуществляется главным образом теплопередачей излучением от факела пламени.

Скорость выгорания определяется величиной теплоты испарения жидкости и количеством тепла, подведенного к поверхности жидкости от факела пламени.

Значения скоростей выгорания некоторых жидкостей приведены в табл. 4.4

Таблица 4.4

Скорость выгорания жидкостей

Жидкость	Плотность, кг/м ³	Скорость выгорания	
		Линейная, мм/мин	Массовая, кг/м ² час
Бензол	0,875	3,150	165,37

Толуол	0,860	2,680	138,29
Ксилол	0,855	2,040	104,65
Скипидар	0,860	2,410	123,84
Ацетон	0,790	1,400	66,36
Метилловый спирт	0,800	1,200	57,60
Диэтиловый эфир	0,715	2,930	125,84
Амиловый спирт	0,810	1,297	63,034
Изоамиловый спирт	0,805	1,390	66,80
Бутиловый спирт	0,812	1,069	52,08
Изобутиловый спирт	0,800	1,122	53,856
Сероуглерод	1,270	1,745	132,97
Диметиланилин	0,950	1,523	86,31

Форма и размеры пламени. Форма и размеры диффузионного пламени жидкостей существенно зависят от диаметра горелки или резервуара, в которых происходит горение.

Пламя в горелках диаметром 10-15 мм имеет резко очерченную коническую форму, которая практически не меняется в течение всего процесса горения. Увеличение диаметра горелки приводит к появлению пульсаций в пламени, дроблению его на отдельные фрагменты, колебанию высоты. При диаметрах резервуаров более 15 см. процесс диффузионного горения приобретает турбулентный характер.

Эксперименты и наблюдения процессов горения при реальных пожарах показывают, что высота диффузионного пламени повышается с увеличением диаметра резервуаров.

Структура и форма пламени жидкостей при горении в резервуарах различного диаметра свидетельствуют о переходе ламинарного режима горения при малых диаметрах к турбулентному – при больших.

Зона пламени представляет собой очень тонкий слой, в котором происходит окисление горючего. В зоне пламени сгорает стехиометрическая смесь горючего и окислителя. В направлении к границам зоны пламени концентрации реагирующих компонентов убывают.

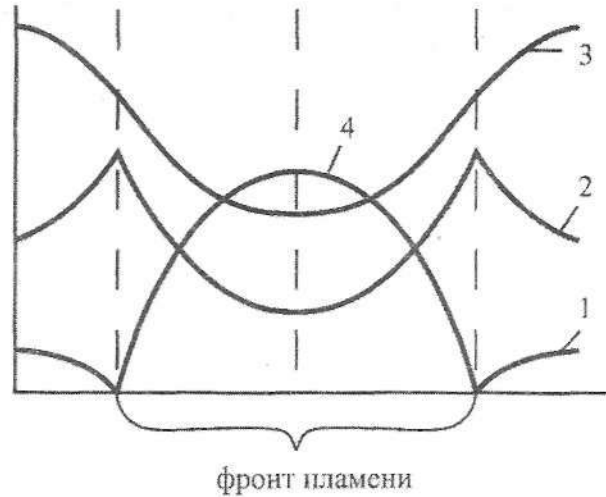


Рис. 4.27. Схема распределения концентраций в диффузионном пламени: 1 – распределение кислорода; 2 – продукты реакции; 3 – азот; 4 – горючие пары

Прогрев жидкости при горении. Повышение поверхностного слоя жидкости до температуры кипения вызывает поток тепла вглубь жидкости. Теплопередача от поверхностного к нижележащим слоям реализуется в основном по механизму теплопроводности и ламинарной конвекцией. Прогрев жидкости за счет теплопроводности осуществляется на глубину в несколько сантиметров.

Ламинарная конвекция возникает при горении жидкостей в резервуарах с металлическими стенками. Стенки при горении нагреваются быстрее жидкости. Поэтому и жидкость у стенок резервуара имеет более высокую температуру, чем в центре. В случае горения легкокипящих жидкостей возможно даже закипание жидкости вблизи стенки резервуара. Образующиеся при этом пузырьки пара способствуют интенсивному перемешиванию жидкости и быстрому ее прогреву на большую глубину. В подобных случаях возможно образование гомотермического слоя, то есть слоя жидкости с постоянной температурой. С течением времени толщина гомотермического слоя увеличивается.

Образование гомотермического слоя возможно также при горении смесей жидкостей с разными температурами кипения, например, нефте-

продуктов. При нагреве поверхностного слоя до температур, близких к температуре кипения, из него преимущественно испаряются легкокипящие компоненты, а оставшаяся жидкость обогащается более высококипящими, которые имеют соответственно, и большую плотность. Перемещение более плотных слоев вниз интенсифицирует процесс прогрева.

Установлено, что чем выше температура кипения горячей жидкости, тем труднее образуется гомотермический слой.

Знание условий образования гомотермического слоя особенно важно для обеспечения безопасности при тушении пожаров резервуаров с нефтью и нефтепродуктами. В процессе длительной эксплуатации резервуаров в придонном пространстве скапливается вода, содержащаяся в нефти. При возникновении горения образующийся гомотермический слой с температурой выше 100 °С достигает воды и вызывает ее вскипание. Возникающие при этом пузырьки пара устремляются вверх. Массовое вскипание воды сопровождается выбросом горячей жидкости из резервуара.

Влияние диаметра резервуара на скорость выгорания. Зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара для всех горючих жидкостей одинакова. В качестве примера на *рис. 4.28* показано влияние диаметра резервуара на скорость выгорания керосина. При увеличении диаметра скорость выгорания вначале быстро снижается, затем скорость снижения уменьшается. Далее наблюдается возрастание скорости выгорания с увеличением диаметра резервуара и последующее приближение скорости выгорания к предельному значению. Этот предел достигается при диаметрах порядка 1,2-1,3 м.

Таким образом, вся область рассматриваемой зависимости делится на три части, в каждой из которых наблюдаемая зависимость определяется особенностями процесса выгорания. Уменьшение скорости выгорания с ростом диаметра на первом участке кривой объясняется условиями подвода тепла от факела пламени к поверхности жидкости. Количество тепла, поступающего излучением, пропорционально площади поверхности жидкости, а количество тепла, поступающего теплопроводностью за счет нагрева стенок сосуда, пропорционально периметру сосуда. При этом доля тепла, передаваемого жидкости стенками, к теплу, поставляемому лучистым потоком, будет пропорциональна отношению периметра сосуда к площади поверхности жидкости, т. е. к площади поперечного сечения сосуда. Таким образом, с ростом диаметра теплоподвод от стенок сосуда

снижается, и скорость выгорания становится меньше. Сказанное справедливо для ламинарного процесса выгорания.

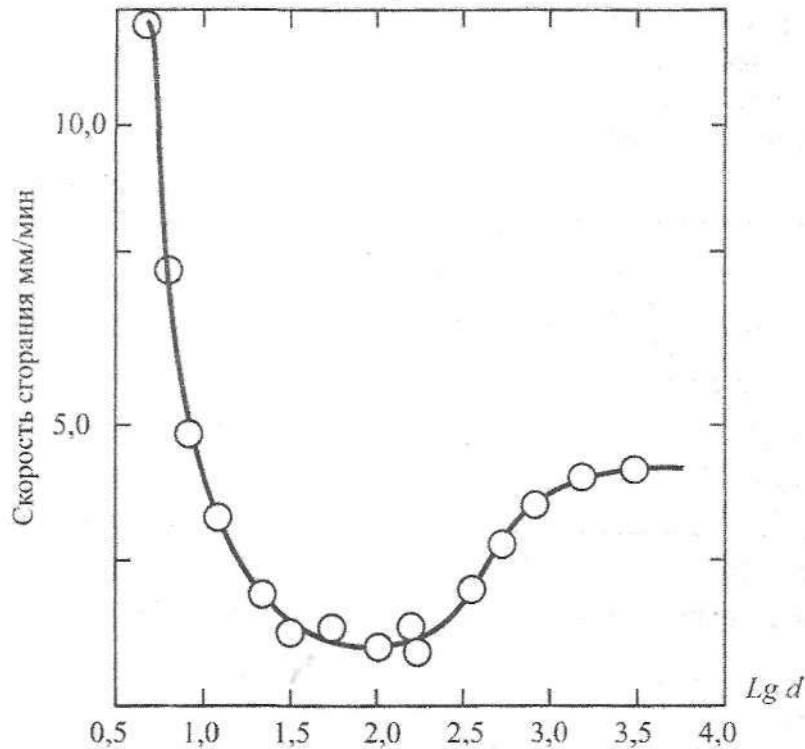


Рис. 4.28 Зависимость скорости выгорания от диаметра резервуара для керосина

При увеличении диаметра сосуда свыше 0,1 м происходит переход от ламинарного горения к турбулентному. Рост скорости выгорания в этой области обусловлен повышением количества тепла, поступающего к поверхности жидкости от зоны горения. Турбулентность увеличивает объем факела и, соответственно, количество тепла, поглощаемое жидкостью.

Дальнейшее увеличение диаметра резервуара свыше 1,3 м приводит к формированию развитого турбулентного режима, при котором величина теплового потока от факела пламени к поверхности жидкости стабилизируется и скорость выгорания практически не изменяется.

Влияние концентрации кислорода на скорость выгорания. Увеличение концентрации кислорода в атмосфере, окружающей горящую жидкость, сопровождается увеличением скорости сгорания паров и температуры

пламени. С ростом температуры пламени увеличивается его излучательная способность и, соответственно, тепловой поток от факела пламени к поверхности жидкости. Поэтому можно ожидать, что повышение концентрации кислорода должно приводить к увеличению скорости выгорания. Действительно, как это видно из *рис. 4.29*, повышение содержания кислорода в воздухе сопровождается непрерывным увеличением скорости выгорания.



Рис. 4.29. Зависимость скорости выгорания дизельного топлива (1) и бензина (2) от концентрации кислорода в газовой среде

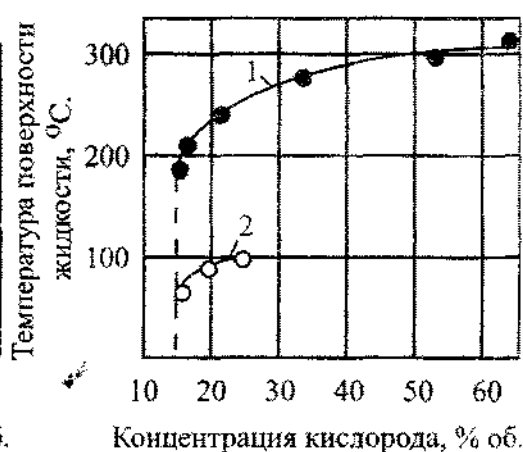


Рис. 4.30. Зависимость температуры на поверхности горячей жидкости от концентрации кислорода в газовой среде 1 – дизельное топливо; 2 – бензин

Одновременно можно отметить, что снижение концентрации кислорода по сравнению с воздухом нормального состава приводит к резкому снижению скорости выгорания, при содержании кислорода $\approx 15\%$ диффузионное горение прекращается.

Критическое содержание кислорода ($\approx 15\%$ об.) примерно одинаково для многих горючих жидкостей. Это наблюдение используется при создании систем газового пожаротушения.

4.5. Горение твердых материалов.

Механизм горения. Горение конденсированных систем, к которым относятся твердые материалы, в отличие от газов характеризуется нали-

нием стадии разложения и газификации твердой фазы. Горение твердых материалов в среде воздуха происходит в результате воспламенения летучих продуктов пиролиза. Его можно рассматривать как диффузионное квазигетерогенное, поскольку оно протекает не на границе раздела фаз, а в основном в газовой фазе.*

При распространении волны горения по твердым материалам выделяются следующие зоны (рис. 4.31):

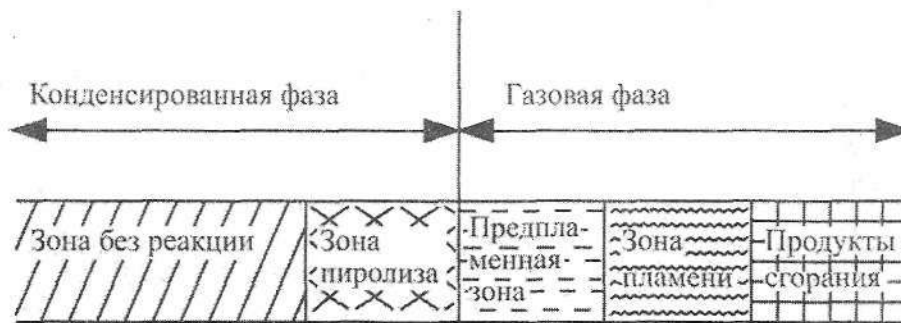


Рис. 4.31. Модель горения твердых материалов

- Зона без реакции – зона прогрева конденсированной фазы. У термопластичных материалов эта зона ограничивается слоем расплава. Толщина зоны прогрева зависит от соотношения коэффициента температуропроводности и скорости горения. Для многих материалов толщина этой зоны составляет около 3 мм.

- Зона пиролиза – реакционная зона в конденсированной фазе, в которой происходит разложение твердого материала на газообразные продукты.

- Предпламенная зона в газовой фазе, в которой низкомолекулярные продукты пиролиза дополнительно разлагаются. Здесь же начинается процесс воспламенения; который инициируется атомами водорода, диффундирующими в предпламенную зону из зоны пламени.

- Зона пламени или реакционная зона в газовой фазе. В этой зоне протекают основные реакции окисления, выделяется основная часть тепла и наблюдается максимальная температура.

- Зона продуктов сгорания.

* Истинно гетерогенным является горение нелетучих металлов.

Таким образом, характерной особенностью горения твердых материалов является многостадийный процесс их превращения в конечные продукты сгорания.

Этот процесс включает в себя следующие стадии:

- поглощение твердым материалом тепловой энергии от источника зажигания;
- разложение конденсированной фазы с образованием летучих продуктов и карбонизированного остатка;
- воспламенение газообразных продуктов пиролиза;
- горение газообразных продуктов пиролиза.

Возникновению и распространению пламени предшествует нагрев и термическое разложение твердого материала. Первичное возникновение пламени рассматривается как процесс зажигания. Зажигание является сложным нестационарным процессом, который заключается в быстром разогреве локального участка твердого материала до высокой температуры открытым пламенем, электрической искрой, накалившимся телом. В результате такого воздействия над поверхностью твердого материала возникает пламя. Для устойчивого зажигания температура поверхности должна быть доведена до температуры близкой к температуре поверхности при горении в условиях стационарного процесса. Переход от зажигания к стационарному режиму горения твердого материала возможен с момента появления пламени.

Воспламенение твердых материалов в воздухе рассматривается с позиций теории воспламенения газов. Однако, возможны условия, когда процесс горения начинается вследствие гетерогенной реакции взаимодействия кислорода с поверхностным слоем.

Характер переноса тепла к твердому материалу для его нагрева и воспламенения зависит от вида источника зажигания и условий воздействия теплового потока на поверхность. В условиях пожара твердые материалы разогреваются в основном за счет конвективного и радиационного переноса тепла от пламени. Поглощение тепла твердым материалом при излучении зависит от спектральных характеристик материала и источника теплового потока.

В нагретом под действием потока тепла поверхностном слое происходит пиролиз твердых материалов. При этом основную роль играет термоокислительная деструкция. Однако, преобладание термической или термоокислительной деструкции в процессе газификации твердых материалов при

горении зависит от природы материала, механизма его разложения, температуры пиролиза, зависящей от температуры поверхности горящего материала, а также от условий диффузии кислорода к горящей поверхности.

Летучие продукты пиролиза твердых материалов состоят из горючих и негорючих соединений. Основными негорючими продуктами являются H_2O , CO_2 и галогидводороды. Горючая часть состоит из H_2 , CO , насыщенных и ненасыщенных углеводородов, альдегидов, спиртов, кетонов и других органических соединений. Количество и состав продуктов пиролиза зависят от природы материала, механизма и кинетики процесса пиролиза, температуры разложения.

Воспламенение твердых материалов происходит, если содержание горючих газообразных продуктов пиролиза в газовой фазе достигнет нижнего концентрационного предела распространения пламени. Это условие является необходимым, но недостаточным для возникновения устойчивого горения. Для того, чтобы пламя не погасло необходимо передать твердому материалу такое количество тепла, которое обеспечивает непрерывную подачу в зону горения достаточное количество горючих газообразных веществ.

После воспламенения твердого материала начинается процесс перемещения фронта пламени по его поверхности. Количественной характеристикой этого процесса является линейная скорость распространения пламени – расстояние, пройденное фронтом пламени в единицу времени.

Перемещение фронта пламени осуществляется за счет передачи части тепла, выделяющегося в зоне горения. Передача тепла от факела пламени к поверхности твердого материала осуществляется радиацией, конвекцией и теплопроводностью. В зависимости от условий горения доля тепла, поступающего к поверхности материала по тому или иному механизму, может быть различной. Поэтому значение скорости горения для одного и того же материала в зависимости от условий горения может изменяться в значительных пределах.

Прогрев участков поверхности твердого материала перед фронтом пламени сопровождается термическим разложением с образованием летучих продуктов. Поэтому распространение пламени происходит, по существу, по газовой фазе.

В отличие от жидкостей, поверхность которых всегда горизонтальна, распространение пламени по твердым материалам может происходить при различной их ориентации в пространстве: горизонтальной, верти-

кальной или промежуточной. В зависимости от ориентации поверхности изменяется скорость распространения пламени: она максимальна для условий распространения пламени снизу вверх для вертикальной поверхности и минимальна для распространения пламени сверху вниз. В остальных случаях скорости имеют промежуточное значение.

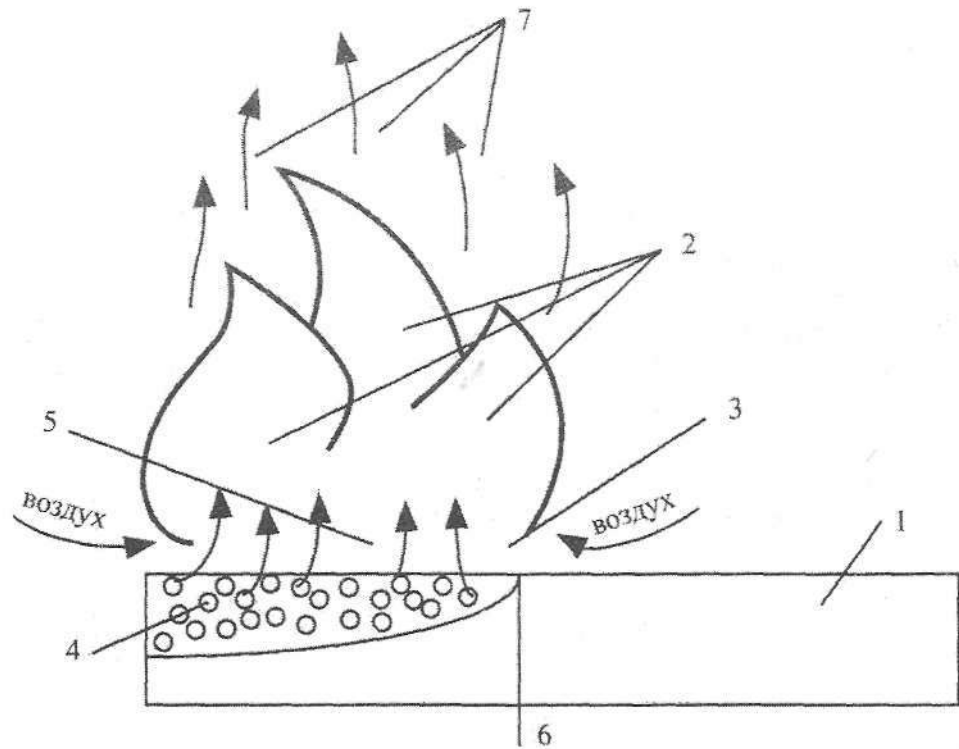


Рис. 4.32. Схема распространения фронта пламени по поверхности твердого материала
1 – твердый материал, 2 – зона диффузионного горения,
3 – передняя кромка пламени, 4 – зона пиролиза,
5 – зона газообразных продуктов разложения,
6 – зона начала разложения твердого материала перед фронтом пламени, 7 – газообразные продукты горения

Существенное влияние на скорость распространения пламени оказывает толщина материала. При оценке условий распространения пламени различают термически толстые и термически тонкие материалы. Такое

разделение основано на сравнении реальной толщины материала с термической – толщиной слоя твердого материала прогретого перед фронтом пламени выше начальной температуры. Понятие термически толстого и термически тонкого материала иллюстрируется схемой, представленной на рис. 4.33.

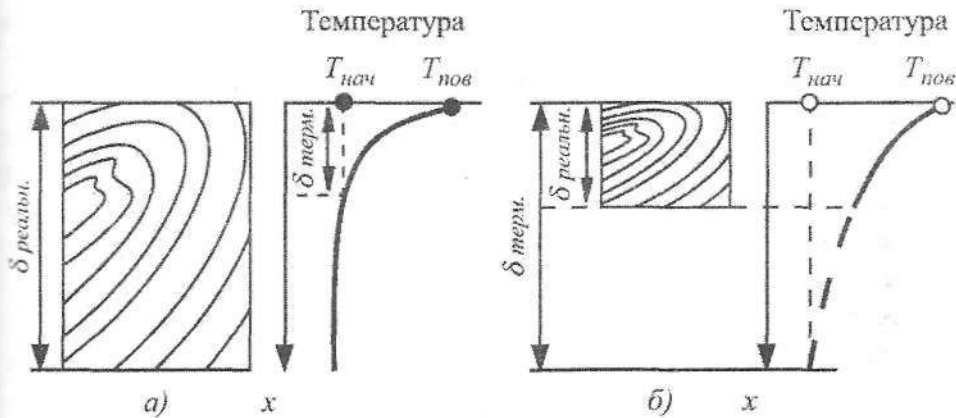


Рис. 4.33. Поля температур при распространении пламени по твердым материалам

*а) – термически толстый материал б) – термически тонкий материал
 $\delta_{реальн}$ – фактическая толщина материала, $\delta_{терм}$ – термическая толщина материала, T_0 – начальная температура, $T_{пов}$ – температура поверхности при горении.*

На этой схеме показано распределение температуры в материале непосредственно перед фронтом пламени, при горении термически толстого (рис. 4.33, а) и термически тонкого (рис. 4.33, б) материала. Если реальная толщина превышает термическую толщину материал называют термически толстым, если наоборот – термически тонким.

Из представленной схемы видно, что температура поверхности термически толстого материала, противоположной поверхности горения, равна начальной, а в случае термически тонкого – значительно выше.

Данное обстоятельство необходимо учитывать при оценке условий распространения пламени по отделочным материалам, покрывающим строительные конструкции. Если материал конструкции обладает большим коэффициентом теплопроводности, чем у отделочного материала, то при

горении последнего интенсифицируется отток тепла, поступающего от зоны пламени к поверхности горючего, вглубь твердой фазы. При этом, чем меньше толщина горючего материала, тем выше скорость теплоотвода от поверхности. Такой процесс замедляет повышение температуры поверхностного слоя и, соответственно, уменьшает скорость распространения фронта пламени. При некоторой минимальной толщине горючие покрытия уже не распространяют горение. Из рассмотренной схемы следует вывод: чем выше теплопроводность подложки, тем интенсивнее теплоотвод от поверхности горючего материала, и тем при большей толщине горючего отделочного материала прекращается процесс распространения пламени.

Одновременно с распространением пламени по поверхности твердого материала происходит процесс распространения горения вглубь материала – процесс выгорания. Интенсивность выгорания существенно зависит от закономерностей превращения твердой фазы в газообразные продукты.

Основной количественной характеристикой процесса выгорания является массовая скорость выгорания, используемая при расчетах температурного режима пожара, допустимого времени эвакуации людей при пожаре, требуемого предела огнестойкости строительных конструкций.

В практике используется величина приведенной массовой скорости выгорания, которая представляет собой количество вещества, выгорающего в единицу времени с единицы площади пожара. Связь между массовой и приведенной скоростями выгорания выражается соотношением:

$$V_{пр} = K_n \cdot V_{выг}, \quad (4.70)$$

где $V_{пр}$ – приведенная скорость выгорания, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$; $V_{выг}$ – удельная массовая скорость выгорания, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$; K_n – коэффициент поверхности горения

$$K_n = \frac{F_{плг}}{F_{пож}}, \quad (4.71)$$

где $F_{плг}$ – площадь поверхности горения, м^2 ; $F_{пож}$ – площадь пожара, м^2 .

Например, для случая горения твердого материала в виде куба, лежащего на одной из граней, $K_n = 5$.

Массовая скорость выгорания твердых материалов не является постоянной величиной. Она существенно зависит от условий горения.

Процессы тления в пенопластах. Горение пенопластов – материалов ячеистой структуры может происходить не только в виде пламенного горения, но и в виде распространения фронта тления. Рассмотрим основные закономерности этого процесса.

Распространение тления в пенопластах представляет многостадийный термохимический процесс, обусловленный химическими превращениями в зоне тления и условиями теплообмена этой зоны с внешней средой.

Одним из важных условий устойчивого распространения процесса тления в пенопластах является содержание кислорода в окружающей среде. На это указывает прямая зависимость скорости распространения фронта тления от концентрации кислорода (рис. 4.34)

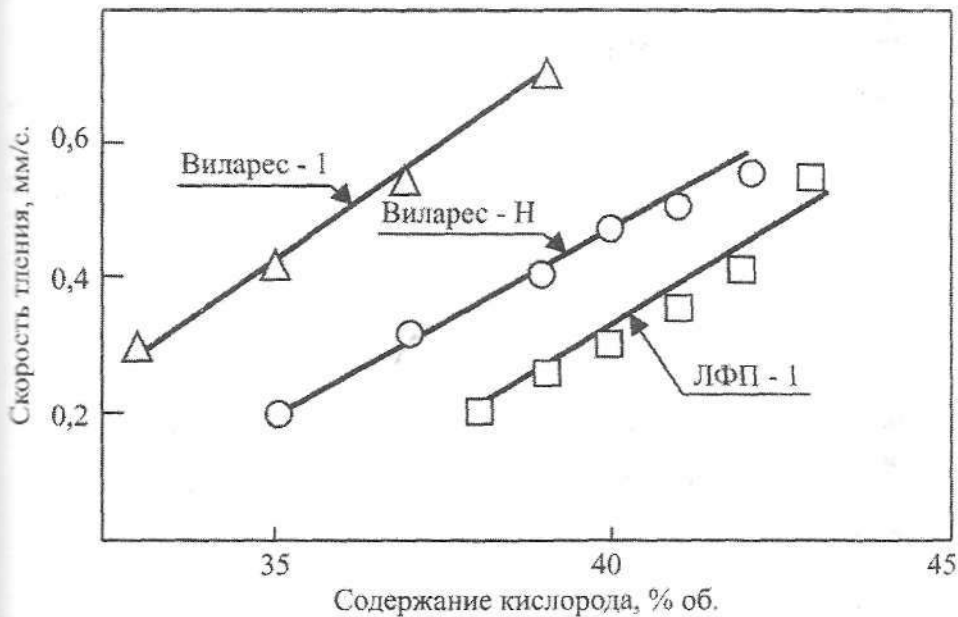


Рис. 4.34. Зависимость скорости тления фенольных пенопластов от содержания кислорода в окислительной среде $O_2 + N_2$

Параметром процесса, определяющим величину тепловых потерь из зоны термического превращения пенопласта в окружающую среду, является разность температур между зоной термоокислительной реакции и окружающей средой. Отсюда следует вывод: с возрастанием температуры

окружающей среды скорость тления должна увеличиваться. Этот вывод находит экспериментальное подтверждение (рис. 4.35).

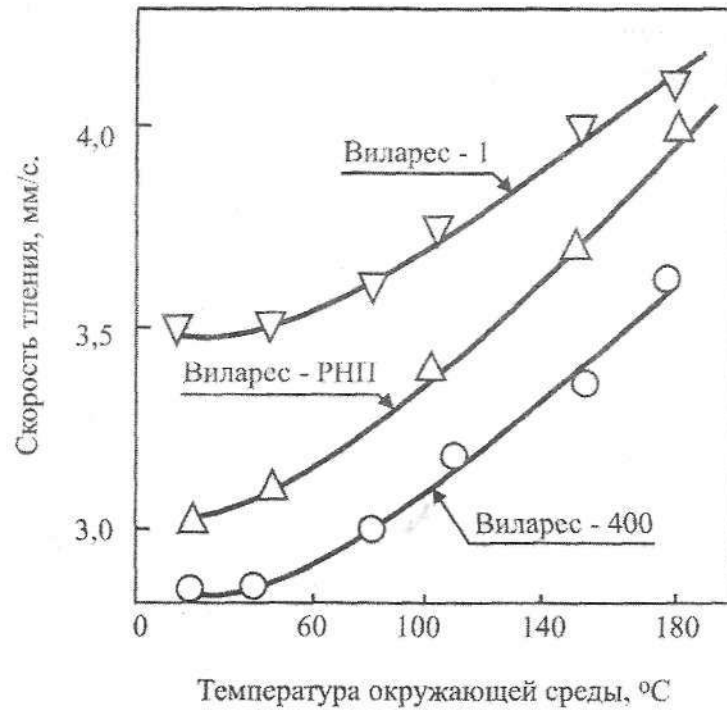


Рис. 4.35. Зависимость скорости тления фенольных пенопластов от температуры окружающей среды

Объяснением выявленной зависимости является закон Ньютона-Рихмана, определяющий величину теплоотдачи от нагретого тела в окружающую среду:

$$q = \alpha \cdot \Delta T, \quad (4.72)$$

где q – плотность теплового потока, Вт/м; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м² с; ΔT – градиент температур.

Уменьшение ΔT способствует аккумуляции тепла в зоне реакции, повышению ее температуры, что приводит к увеличению скорости химической реакции пиролиза и термоокисления пенопласта и, как следствие, к возрастанию скорости распространения фронта тления.

Поскольку механизм теплопередачи является одним из определяющих процесса распространения тления, а теплоотвод из зоны реакции в окружающую среду описывается соотношением (4.72), то рассмотренное выше влияние температуры окружающей среды может быть представлено как наложение на поверхность тлеющего пенопласта дополнительной тепловой изоляции с целью аккумуляции тепла реакции. При этом стационарный процесс тления в пенопластах устанавливается при равенстве теплоприхода и теплоотвода в системе, исходя из чего нарушение теплового баланса есть критическое условие устойчивости фронта тления. Параметром, определяющим величину теплоотвода из зоны тления в окружающую среду, находящуюся при температуре 293К, при постоянстве других теплофизических параметров, является размер пенопласта.

Для каждого материала характерен свой критический размер, дальнейшее уменьшение которого приводит к преобладанию теплоотвода над теплоприходом и прекращение тления. На *рис. 4.36* показаны зависимости скорости распространения тления от размеров материала для двух пенопластов: Виларес-1 и Виларес РНП.

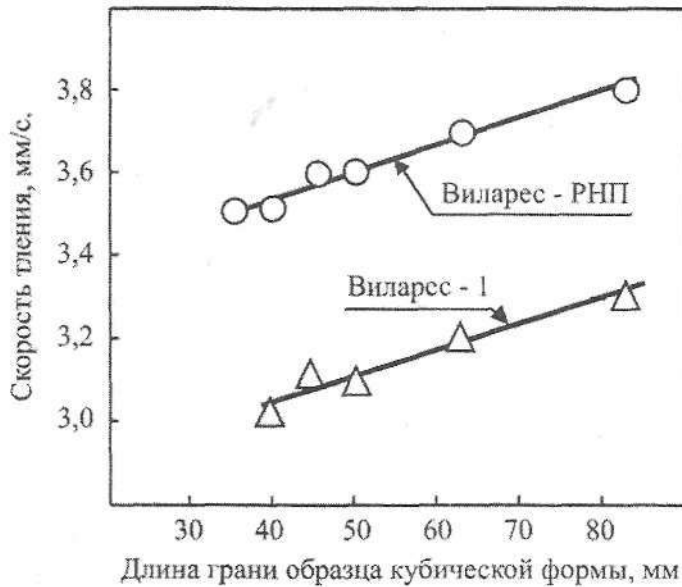


Рис. 4.36. Зависимость скорости распространения фронта тления от размера образца

Приведенные графические зависимости свидетельствуют о том, что наблюдается тенденция возрастания скорости, распространения фронта тления с увеличением размеров материалов, что подтверждает влияние теплоизолирующего воздействия самого материала, способствующего аккумуляции тепла в зоне реакции.

Дополнительным подтверждением существенного влияния теплоотвода в окружающую среду являются зависимости критических размеров образцов пенопластов, при которых наблюдается процесс тления, от температуры окружающей среды (рис. 4.37).

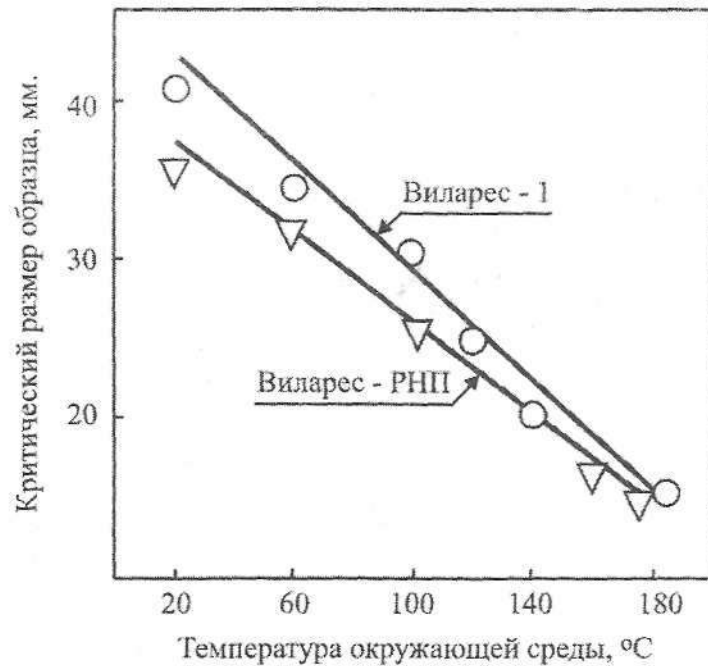


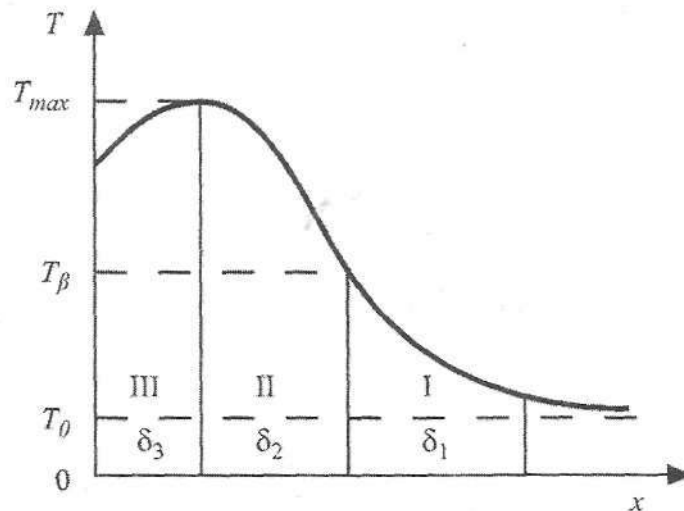
Рис. 4.37. Зависимость критического размера материалов при тлении от температуры окружающей среды

Стационарный режим тления в пенопластах устанавливается при равенстве теплоприхода и теплоотвода в системе. Нарушение теплового баланса есть критическое условие устойчивости фронта тления. Поэтому параметром, определяющим величину теплоотвода из зоны тления в окружающую среду, находящуюся при температуре 293К, при постоянстве других теплофизических параметров, является размер материала.

Для каждого материала характерен свой критический размер, дальнейшее уменьшение которого приводит к преобладанию теплоотвода над теплоприходом, в результате чего происходит прекращение тления.

4.6. Горение дисперсных веществ в слое

На *рис. 4.38* представлена структура фронта горения растительного сырья. В зоне I, расположенной на передней кромке фронта горения, происходит нагрев исходного продукта от начальной температуры T_0 до температуры тления T_β , а также испарение влаги и газификация материала. В зоне II, называемой зоной горения, обугленный продукт сгорает. В зоне III, расположенной на задней кромке фронта горения, образуется слой золы, затрудняющий диффузию кислорода в зону горения II.



*Рис 4.38. Структура фронта горения растительного сырья
I – зона подогрева, II – зона горения III – зона образования золы*

В *табл. 4.5* представлены типичные значения максимальной температуры T_{max} , линейной скорости выгорания V , размеров зоны горения δ_2 , и зоны подогрева δ_1 , удельной скорости выгорания m для различных значений плотности ρ , порозности ϵ и влажности W сырья.

Таблица 4.5.

Характеристики процесса горения дисперсной насыпи растительного сырья

Дисперсность, мм	ρ , кг·м ⁻³	ε , %	W , %	$a \cdot 10^7$, м ² ·с ⁻¹	δ_2 , мм	v , мкм с ⁻¹		$m \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹			δ_2 , мм		T_{\max} , °С	Примечание
						эксп.	расч.	эксп.	расч.	ρv	эксп.	расч.		
Поли- дисперсна	180	82	75	20	23	64	86	12,3	14,0	11,5	76	79,1	480	Горение с поверх- ности рассыпной травяной муки
То же	180	82	30	35	12	59	16,5	13,9	12,0	10,6	70	70,0	440	
То же	255	75	75	1,6	48	4,1	33	9,1	71	10,4	—	120,1	550	
То же	255	75	30	—	30	29	52	96	7,1	74	85	1138	470	
0,006 + 0,63	216	78	8	1,6	40	75	39	—	72	16,2	60	56,1	560	
0,63 + 1,0	216	78	8	—	40	54	39	—	80	11,7	80	77,6	530	
1,0 + 1,6	216	78	8	22	42	67	52	—	12,0	14,5	81	89,1	500	
1,0 + 1,6	232	77	75	—	32	53	53	—	12,9	12,3	75	82,0	510	
Гранулы	440	67	17	0,7	30	53	23	—	24	23,3	36	36,9	450	Горение с поверх- ности травяной муки
Гранулы	635	52	12	20	15	27	13,4	—	—	1714	20	20,1	600	
Гранулы	640	52	12	20	20	28	10,0	—	—	179,2	21	19,4	550	
Поли- дисперсна	270	80	14	3,1	35	33	88	11,5	—	89	180	198,7	520	Горение с поверх- ности отрубей
То же	310	77	14	3,1	32	35	97	12,9	—	10,9	178	203,4	520	
То же	200	80	11	1,2	35	33	34	99	—	66	52	52,4	300	Горение в объеме травяной муки
То же	290	71	75	1,2	25	35	48	97	—	10,1	73	77,5	260	
Гранулы	425	68	17	07	—	25	—	—	—	106,2	—	—	150	

Приведенные в табл. 4.5 экспериментальные значения соответствуют длительности опыта 120 мин. Расчетное значение скорости получено из соотношения:

$$v = \frac{a}{\delta_2}, \quad (4.73)$$

где a – коэффициент температуропроводности.

Из табл. 4.5 видно, что расчетное и экспериментальное значения скорости в основном совпадают по порядку величины и, следовательно, формулу (4.73) можно использовать для оценки линейной скорости выгорания.

Расчетное значение зоны подогрева δ_1 , определено по формуле:

$$\delta_1 = \frac{\rho a}{m} \ln \frac{T_g - T_o}{T - T_o}, \quad (4.74)$$

где T – температура сырья;

T_g – температура тления;

T_o – начальная температура.

Предполагалось, что $T - T_o = 15$ °С, при горении с поверхности $T_g = 250$ °С, а при горении рассыпной травяной муки в объеме температура $T_g = 150$ °С, вблизи которой находится характерный перегиб профиля температур (рис. 4.39). Эксперименты показали, что температурный профиль зоны подогрева удовлетворительно описывается уравнением:

$$T = T_o + (T_g - T_o) \exp \left[-\frac{mx}{\rho a} \right]. \quad (4.75)$$

На рис. 4.40 приведены экспериментальные точки и расчетные кривые, соответствующие зависимости (4.75), для зоны подогрева при горении с поверхности рассыпной и гранулированной травяной муки. В табл. 4.6 приведено сравнение опытных и расчетных значений температуры при горении рассыпной травяной муки в объеме для зоны подогрева. Данное сравнение показывает, что процесс распространения тепла при горении дисперсных растительных сред осуществляется теплопроводностью и распределение температур в зоне подогрева удовлетворительно описывается уравнением (4.75), а ее размер можно оценить из соотношения (4.74).

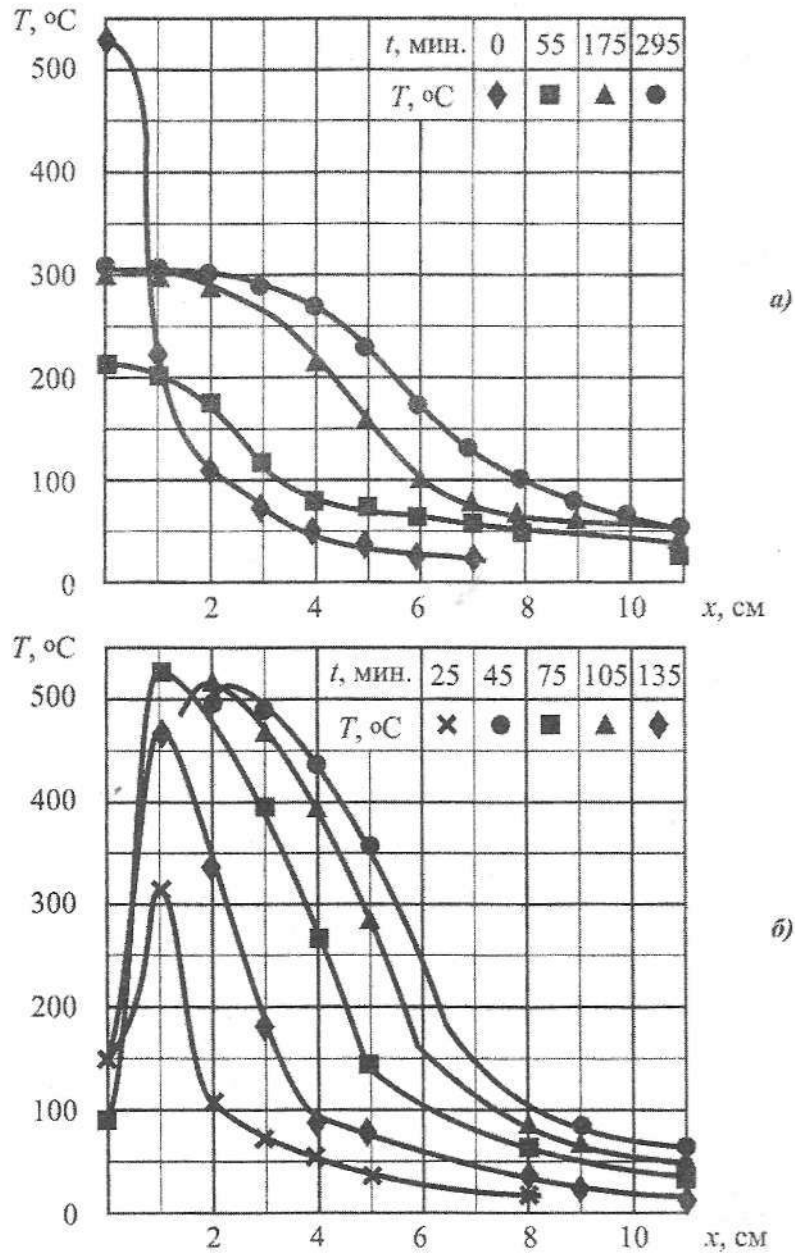


Рис 4.39. Формирование фронта горения (рассыпная травяная мука)
 а) горение с поверхности $\rho = 232 \text{ кг/м}^3$, $W = 7,5\%$, $\varepsilon = 76,8\%$;
 б) горение в объеме $\rho = 210 \text{ кг/м}^3$, $W = 7,5\%$, $\varepsilon = 79\%$

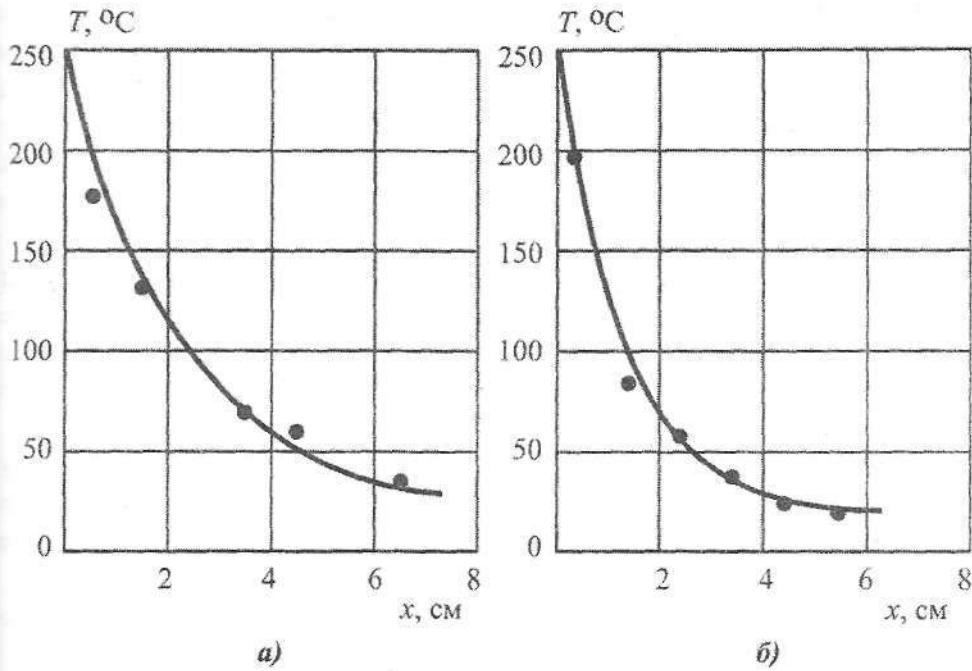


Рис 4.40. Сравнение расчета с экспериментом для температурного профиля зоны подогрева:

- а) рассыпная травяная мука ($\rho = 232 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $W = 7,5\%$, $\varepsilon = 76,8\%$);
- б) гранулированная ($\rho = 440 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $W = 17\%$, $\varepsilon = 66,7\%$)

Таблица 4.6.

Сравнение расчета ($T_{расч} = 20 + 130e^{-28x}$) с экспериментом для зоны подогрева при горении травяной муки в объеме ($\rho = 290 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $W = 7,5\%$).

x, см	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_{расч}$ °C	150	118	94	76	62	52	44	38	34
$T_{эксп}$ °C	149	109	85	65	55	49		38	30

С увеличением влажности травяной муки наряду с уменьшением размера зоны горения несколько снижается линейная скорость выгорания и максимальная температура в этой зоне, что вероятно связано с большим теплоотводом из зоны горения при большей влажности сырья. С увеличением плотности рассыпной травяной муки значения линейной скорости выгорания уменьша-

ются, что, по-видимому, связано с увеличением теплоотвода из зоны горения из-за уменьшения расстояния между частицами. Для гранулированной травяной муки размер зоны горения составляет два-три линейных размера гранул. Для нее характерны большая линейная и удельная скорости выгорания.

В зоне, размер которой δ_3 , расположенной на задней кромке фронта горения, тепловыделение полностью компенсируется теплопотерями на излучение и конвекцию. Для горения дисперсных насыпей растительного происхождения характерно протекание процесса с недостатком кислорода (до 1,5 % об.) в режиме тления. При этом в плотном слое формируется более или менее плоский фронт горения, характерной особенностью которого является образование на поверхности слоя золы, затрудняющего диффузию кислорода в зону горения.

Если внешнее диффузионное сопротивление много меньше диффузионного сопротивления слоя золы, то концентрация кислорода на внешней границе слоя может быть принята равной концентрации его в воздухе C_o , на границе же с зоной горения она близка к нулю.

В случае, когда изменение объема газообразных продуктов в процессе горения невелико, толщина слоя золы:

$$\delta_3 = \sqrt{\frac{2DC_o kt}{\rho m_c}}, \quad (4.76)$$

где D – коэффициент диффузии кислорода через слой золы, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

k – стехиометрический коэффициент (отношение расхода углерода к расходу кислорода), в отсутствие недожога $k = 0,375$;

m_c – доля кокса.

При переменной толщине слоя золы скорость ее роста

$$V_3 = \frac{d\delta_3}{dt} = \sqrt{\frac{DC_o k}{2\rho m_c t}}. \quad (4.77)$$

Для значений ($C_o = 0,3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $D = 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 200 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $m_c = 0,25$ и времени $t = 1,5 \text{ часа} = 5400 \text{ с}$. получим значения $\delta_3 = 44,1 \text{ мм}$ и $V_3 = 4,1 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Удельная скорость выгорания может быть оценена из соотношения $m = \rho v_3 = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Все полученные значения близки к экспериментальным, что позволяет использовать формулы (4.76) и (4.77) для оценки толщины слоя золы, линейной и удельной скоростей выгорания дисперсных насыпей растительных материалов.

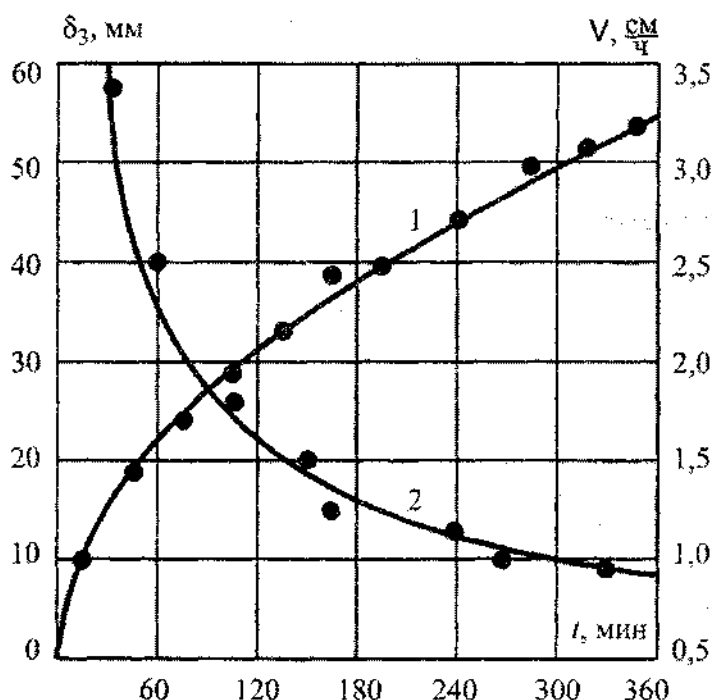


Рис 4.41. Зависимость толщины δ_3 слоя золы и линейной скорости v выгорания травяной муки от времени ($\rho = 227 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $\varepsilon = 77,3\%$).

$$1 - d_3 = 2,9\sqrt{t}, \quad 2 - v = \frac{17,4}{\sqrt{t}}$$

На рис.4.41 изображены расчетные кривые, отвечающие соотношениям (4.76), (4.77) и экспериментальные точки, иллюстрирующие зависимость толщины слоя золы и линейной скорости выгорания рассыпной травяной муки от времени. Размерность в расчетных формулах соответствует размерности координат.

Если горение растительного сырья сопровождается большим газовыделением, диффузия кислорода через слой золы в зону горения осуществляется навстречу продуктам сгорания. Поскольку пористость слоя золы близка к единице, коэффициент диффузии кислорода через слой близок к таковому для окружающего воздуха, т.е. $D \gg a \approx 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Это позволяет для описания диффузии кислорода через слой золы использовать стационарное уравнение диффузии:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + v \frac{dC}{\Phi dx} = 0 \quad (4.78)$$

с граничным условием $C(0) = C_0$. Здесь $C = C(x)$ концентрация кислорода; v_Φ – скорость фильтрации продуктов сгораний.

Решением уравнения (4.78) является функция

$$C = C_0 \exp\left[-\frac{v_\Phi}{D} x\right]. \quad (4.79)$$

При отсутствии недожога ($k = 0,375$) диффузионный поток кислорода на внутренней границы зольного слоя должен быть равен потоку кислорода, необходимого для сгорания свободного углерода

$$C_0 v_\Phi \exp\left[-\frac{v_\Phi \delta_3}{D}\right] = \frac{\rho m_c V_3}{k}. \quad (4.80)$$

Закон сохранения массы сгорающего материал дает

$$\rho V_3 (1 - m_c - n) = \rho_z V_\Phi S, \quad (4.81)$$

где n – зольность сырья;

ρ_z – плотность продуктов сгорания;

S – относительная площадь пор в слое золы.

Решая совместно (4.80) и (4.81), учитывая, что при переменной толщине выполняется $V_3 = \frac{d\delta_3}{dt}$, получим дифференциальное уравнение

$$\delta_3 d\delta_3 = \frac{DC_0 \tilde{k}}{\rho m_c} dt, \quad (4.82)$$

где $\tilde{k} = \frac{\rho_z m_c S}{C_0 (1 - m_c - n)} \ln \frac{k C_0 (1 - m_c - n)}{\rho_z m_c S}$, безразмерный коэффициент.

В общем случае начальным условием для уравнения (4.82) можно считать

$$\delta_3(t_0) = \delta_0, \quad (4.83)$$

где t_0 время выхода на диффузионный режим горения;

δ_0 – соответствующая начальная толщина слоя золы.

Интегрируя (4.82), при условии (4.83), получим

$$\delta_3 = \delta_0^2 + \frac{2DC_o \tilde{k}(t-t_0)}{\rho_0 m_c}. \quad (4.84)$$

Обозначая $\chi^2 = \frac{2DC_o \tilde{k}}{\rho m_c}$, после несложных преобразований придем к

соотношениям

$$\delta_3 = \chi \sqrt{t-t_0} \cdot \sqrt{1 + \frac{\delta_0^2}{\chi^2(t-t_0)}}; \quad (4.85)$$

$$V_3 = \frac{\chi}{2\sqrt{t-t_0}} \cdot \left(1 + \frac{\delta_0^2}{\chi^2(t-t_0)}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.86)$$

Поправка $\sqrt{1 + \frac{\delta_0^2}{\chi^2(t-t_0)}}$ незначительна, если $\frac{\delta_0^2}{\chi^2(t-t_0)} \leq 0,1$. Полагая $\delta_0 \sim 10$ мм, а $\chi^2 \sim 10^{-6} + 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует эксперименту, получим, что при $t \geq t_0 + 170$ мин, т.е. через время порядка 3 часов после выхода на диффузионный режим горения множитель $\sqrt{1 + \frac{\delta_0^2}{\chi^2(t-t_0)}}$ можно принять за единицу, и приближенные формулы для толщины слоя золы и скорости ее роста примут вид

$$\delta_3 \approx \chi^2(t-t_0); \quad (4.87)$$

$$v_3 \approx \frac{\chi}{2\sqrt{t-t_0}}. \quad (4.88)$$

Эти соотношения учитывают время выхода на диффузионный режим горения.

При горении дисперсных растительных насыпей с поверхности сверху вниз толщина слоя золы возрастает, а линейная скорость выгорания убывает пропорционально квадратному корню из времени горения.

Глава 5. ПРЕКРАЩЕНИЕ ГОРЕНИЯ

5.1. Условия потухания пламени

Для прекращения горения необходимо выполнение хотя бы одного из следующих условий:

- изоляция горячей поверхности от воздуха или снижение концентрации кислорода до величины, при которой горение невозможно;
- охлаждение очага горения ниже определенных температур;
- интенсивное замедление скорости химических реакций в пламени (ингибирование горения);
- создание условий огнепреграждения (отвод тепла, выделяющегося в зоне горения)

В общем случае, для прекращения горения необходимо обеспечить условие:

$$Q_1 \leq Q_2, \quad (5.1)$$

где Q_1 – скорость тепловыделения в очаге пожара; Q_2 – скорость теплоотвода от очага пожара в окружающую среду.

$$Q_1 = q \cdot w \quad (5.2)$$

$$Q_2 = \alpha \cdot F \cdot (T - T_0), \quad (5.3)$$

где q – тепловой эффект реакции горения; w – скорость реакции; α – коэффициент теплообмена; F – поверхность очага пожара; T – температура очага пожара; T_0 – температура окружающей среды.

Анализ соотношений (5.1-5.3) показывает, что существенное влияние на развитие процесса горения оказывает скорость реакции w , описываемая уравнением Аррениуса:

$$w = A \cdot [F]^a \cdot [O]^b \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.4)$$

в котором: A – предэкспоненциальный множитель; $[Г]$ и $[O]$ – концентрации горючего и окислителя; α и ν – порядки реакции; E – энергия активации; R – газовая постоянная.

Уравнение (5.4) характеризует скорость реакции, протекающей в газовой фазе.

Снижения скорости реакции w можно достичь уменьшая значения величин, входящих в правую часть уравнения (5.4). Например, снижения концентрации горючего $[Г]$ можно добиться, изолируя горящую поверхность от зоны реакции. Уменьшения концентрации окислителя $[O]$ можно достичь, разбавляя воздух инертными газами. И, наконец, уменьшение третьего сомножителя возможно увеличением энергии активации E или снижением температуры пламени. Увеличение энергии активации достигается с помощью ингибиторов горения.

На рис. 5.1 показан характер изменения температуры при возникновении и прекращении горения, иллюстрирующий температурные границы этих процессов. Различие между температурой самовоспламенения T_{cs} и температурой потухания T_{nom} объясняется теорией теплового взрыва, согласно которой критический режим горения достигается при равенстве скоростей тепловыделения и теплопотерь из зоны реакции. Точка «а» соответствует температуре самовоспламенения T_{cs} ; точка «b» соответствует температуре потухания T_{nom} .

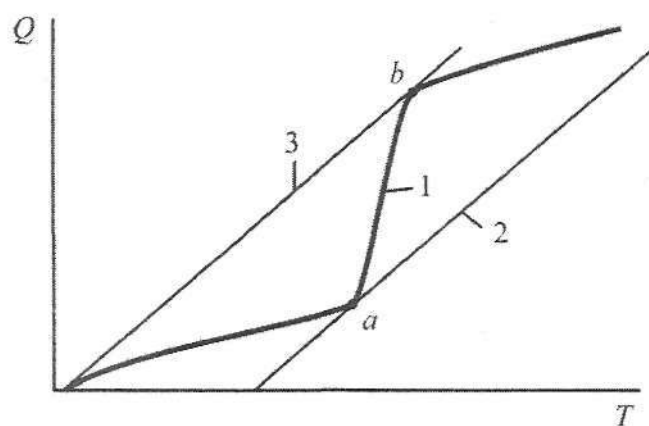


Рис. 5.1. Соотношение между тепловыделением (1) и теплопотерями при самовоспламенении (2) и тушении (3)

Из изложенных в главе 4 сведений о процессах диффузионного горения следует, что горение прекращается либо при охлаждении зоны ре-

акции, либо при охлаждении поверхности горящего материала ниже некоторых критических температур. При охлаждении поверхности прекращение горения достигается тогда, когда отвод тепла от горящего материала происходит с большей скоростью, чем поглощение им тепла, поступающего от факела пламени. Установлено, что для прекращения горения углеводородных топлив достаточно уменьшить поток от факела пламени к поверхности жидкости в количестве, соответствующем снижению теплоты сгорания на 23 %.

Одновременно расчеты показывают, что прекращение горения охлаждением зоны реакции до предельного значения (примерно до 1000 °С) требует отвода такого количества тепла, которое соответствует 45 % теплоты сгорания горючего вещества.

Таким образом, для прекращения горения охлаждением зоны горения в газовой фазе необходимо отвести в два раза больше тепла, чем при охлаждении горячей поверхности.

Количественно условие прекращения горения можно оценить по значению критерия Дамкелера Dam , который выражается отношением характерного времени потока или диффузии τ_r к характерному времени реакции τ_s :

$$Dam = \frac{\tau_r}{\tau_s} \quad (5.5)$$

Для диффузионного пламени

$$\tau_r = \frac{\ell}{D}, \quad (5.6)$$

где ℓ – характерная длина, D – коэффициент диффузии.

$$\tau_s = \left(\frac{\rho}{W} \right) \cdot c_f^{-n} \cdot c_0^{-m} \cdot A^{-1} \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (5.7)$$

где ρ – плотность среды; W – скорость реакции; c_f и c_0 – концентрации горючего и окислителя; n , m – порядки реакции по горючему и окислителю; E – энергия активации; A – константа; T – температура.

С учетом соотношений (5.6) и (5.7) для числа Дамкелера можно написать:

$$Dam = \left(\frac{\ell^2}{P} \cdot D \right) \cdot c_f^n \cdot c_0^m \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Критическое значение числа Дамкелера $Dam_{кр}$ ниже которого прекращается горение, определяется из выражения:

$$D_{ам_{кр}} = \kappa \left[\frac{(R \cdot C_p \cdot T_{af}^2)}{(E \cdot Q_f)} \right]^3 \cdot \exp \left[\frac{E}{RT_{af}} - \frac{E}{RT_b} \right], \quad (5.9)$$

где C_p – средняя теплоемкость газа; Q_f – теплота, выделяемая при горении газа на единицу массы потребляемого топлива; T_{af} – максимальное значение температуры пламени; T_b – минимальное значение температуры пламени.

Условие прекращения горения может быть получено анализом теплообмена между пламенем и горящим материалом. Снижение температуры поверхности горящего материала может привести к столь существенному уменьшению скорости его газификации, что горение прекращается. С учетом подобного подхода было установлено, что для прекращения горения жидкости скорость теплоотвода с ее поверхности v_m (Дж/см² · с) должна составлять

$$v_m = \frac{0,6}{d^{0,25}}, \quad (5.10)$$

где d – диаметр горячей поверхности.

5.2. Флегматизация.

Флегматизация газовых смесей. Флегматизацией называется процесс замены кислорода воздуха (или другого окислителя) на инертный газ в горючей газовой смеси.

Флегматизатор – негорючий газ, введение которого в горючую смесь сужает область воспламенения или полностью устраняет возможность горения.

Пределы распространения пламени горючих газовых смесей изменяются при разбавлении горючей смеси каким-либо негорючим газом. При увеличении концентрации разбавителя нижний предел обычно возрастает, а верхний – снижается.

Типичная зависимость пределов распространения пламени от содержания флегматизаторов показана *на рис. 5.2*. В качестве горю-

чего здесь выступает метан, а в качестве флегматизаторов — различные инертные газы.

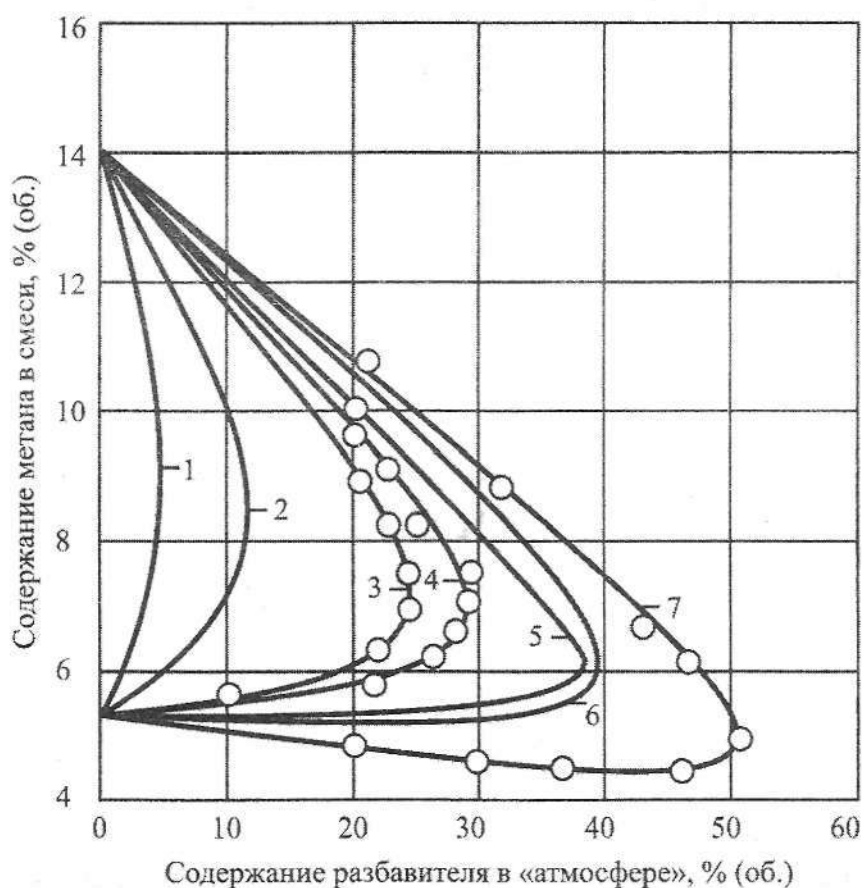


Рис. 5.2. Зависимость пределов распространения пламени метана в воздухе от содержания флегматизаторов
1 – бромистый метил; 2 – тетрачлорметан; 3 – диоксид углерода;
4 – водяной пар; 5 – азот; 6 – гелий; 7 – аргон

В определенной точке, называемой экстремальной точкой области распространения пламени или точкой флегматизации, оба предела сливаются. Содержание флегматизатора (инертного разбавителя) в этой точке называется минимальной флегматизирующей концентрацией $\varphi_{\text{ф}}$, а содержание кислорода – минимальным взрывоопасным содержанием кислорода.

Введение флегматизаторов в горючую смесь изменяет свойства смеси: понижается температура горения, уменьшается нормальная скорость распространения пламени, сужаются пределы распространения пламени.

Флегматизаторы не участвуют в химических процессах, протекающих в пламени.

Горение большинства веществ прекращается при снижении кислорода в окружающей среде до 12-15 % об., а веществ, имеющих широкую область воспламенения (например, водорода и ацетилена), металлов и пьющих материалов – до 4-5 % об. (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Предельное содержание кислорода при разбавлении воздуха флегматизаторами, % об.

Вещество	Флегматизатор		Вещество	Флегматизатор	
	CO ₂	N ₂		CO ₂	N ₂
Метан	16	13	Водород	7	5
Бутан	16	13	Калий	–	5
Пропилен	14	12	Натрий	–	5
Ацетилен	9	6,5	Хлопок	6	4

Прекращение горения при разбавлении горючей смеси флегматизаторами обусловлено затратами тепла на их нагревание и, соответственно, снижением скорости тепловыделения и горения.

Флегматизация пылевоздушных смесей инертными разбавителями. Пределы распространения пламени горючих аэрозолей при разбавлении смеси инертными газами изменяются по тем же закономерностям, что и газовые смеси: НКПР обычно несколько возрастает, в ВКПР – снижается. Изменение происходит до тех пор, пока они не сливаются в точке флегматизации.

На *рис. 5.3.* показаны кривые флегматизации азотом этиленовоздушных и полиэтилен-воздушных смесей. Для удобства сопоставления концентрации этилена выражены в г/м³.

Из анализа данных, представленных на *рис. 5.3.* следует, что постепенная замена воздуха на азот в смесях нижнепредельного состава мало влияет на величину предела вплоть до точки флегматизации. При этом

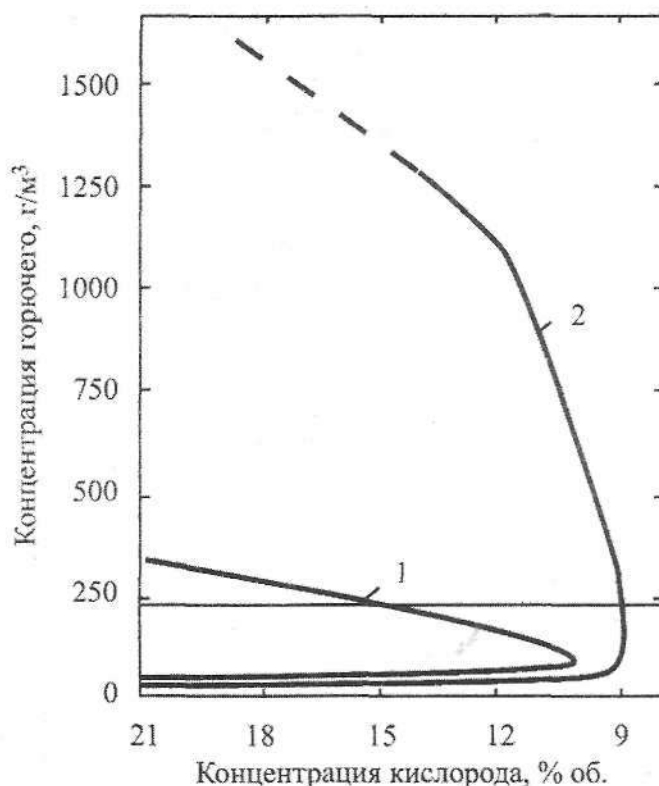


Рис. 5.3. Кривые флегматизации этилена (1) и полиэтилена (2) азотом

нижние ветви кривых практически совпадают. Флегматизация горения газовзвеси полиэтилена достигается при содержании кислорода в смеси 9 % об., флегматизация этилено-воздушных смесей – при содержании кислорода 10 % об. Существенно расходятся верхние ветви кривых флегматизации. Верхний предел распространения пламени этилено-воздушных смесей составляет 320 г/м³. Ориентировочное значение верхнего предела аэровзвеси полиэтилена, полученное путем

экстраполяции к оси ординат экспериментальной кривой (на рис. 5.3 изображена пунктиром), 2000 г/м³. Соответственно этому область горючих смесей для аэровзвеси полиэтилена значительно шире области горючих смесей, образуемых этиленом.

Приведенная на рис. 5.3 кривая флегматизации характерна для всех горючих аэровзвесей.

Для оценки концентрации кислорода в точке флегматизации горючих аэровзвесей МВСК можно воспользоваться формулой:

$$МВСК = \frac{C \cdot (T_f - T_o)}{\Delta H_{ст}^o}, \quad (5.11)$$

где C – теплоемкость газовой смеси, Дж/кг град; T_f – температура горения газовой смеси, К; T_o – начальная температура, К; ΔH_{ct}^o – стандартная теплота сгорания, Дж/кг.

Подставив в формулу (5.11) характерные для газовой смеси параметры: $C \approx 1000$ Дж/кг · град; $T_f - T_o \approx 1200$ К; $\Delta H_{ct}^o \approx 15 \cdot 10^6$ Дж/кг, получим значение МВСК:

$$МВСК = \frac{10^3 \cdot 1200}{15 \cdot 10^6} \cdot 100 = 8\% \text{ об.}$$

Полученная величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Увеличение содержания флегматизаторов приводит к снижению взрывоопасности аэрозольных смесей: снижаются максимальное давление (рис. 5.4) и скорость нарастания давления при взрыве (рис. 5.5).

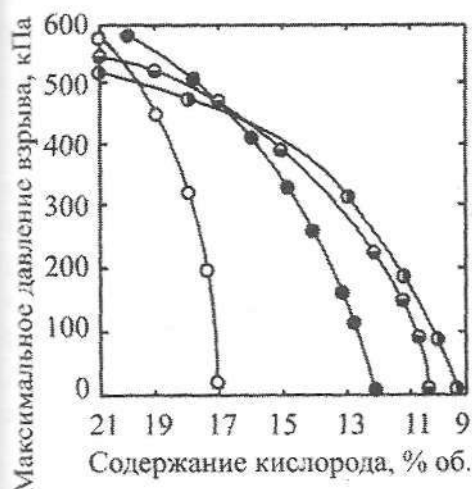


Рис. 5.4. Изменение максимального давления взрыва в зависимости от содержания кислорода в аэрозольной смеси: (●) – полиоксадиазол (концентрация 185 г/м³); (⊙) – полибензоксазол (концентрация 233 г/м³); (⊖) – сополимер стирола с дивинилбензолом (концентрация 233 г/м³); (○) – поли-о-ксиамид (концентрация 418 г/м³)

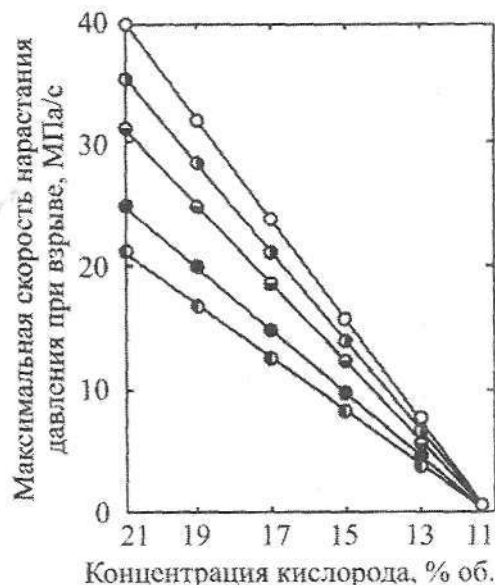


Рис. 5.5. Зависимость скорости нарастания давления при взрыве аэрозольных смесей от концентрации кислорода: (○) – оксиэтилцеллюлоза; (⊙) – поливиниловый спирт; (⊖) – поли-ε-капронамид; (⊕) – полиметилметакрилат; (●) – полиакрилонитрил

Наблюдаемое снижение P_{\max} и dP/dt обусловлено, в первую очередь, химическими факторами – нехваткой кислорода в газовой фазе взрывов для полного окисления горючего. Это приводит к снижению температуры зоны горения, замедлению скорости горения и, как результат, к снижению динамических характеристик взрыва.

Флегматизация пылевоздушных смесей инертными частицами. Добавление в горючую взрывчатку инертных частиц приводит к постепенному понижению адиабатической температуры горения, поскольку часть тепла, выделяемая при сгорании горючих частиц, затрачивается на нагрев инертных. При некотором критическом содержании инертных частиц горение взрывчатки становится невозможным.

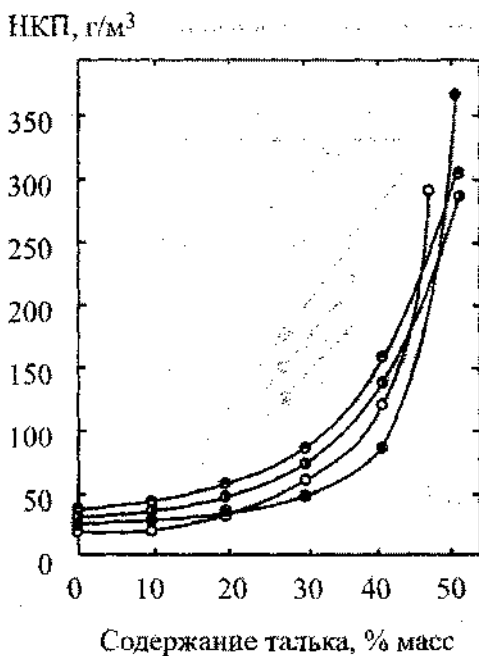


Рис. 5.6. Зависимость нижнего концентрационного предела распространения пламени взрывчаток от содержания талька:
 (○) – ампициллин + тальк;
 (●) – рифампицин + тальк;
 (◐) – тетрациклин + тальк;
 (◑) – левомицетин + тальк

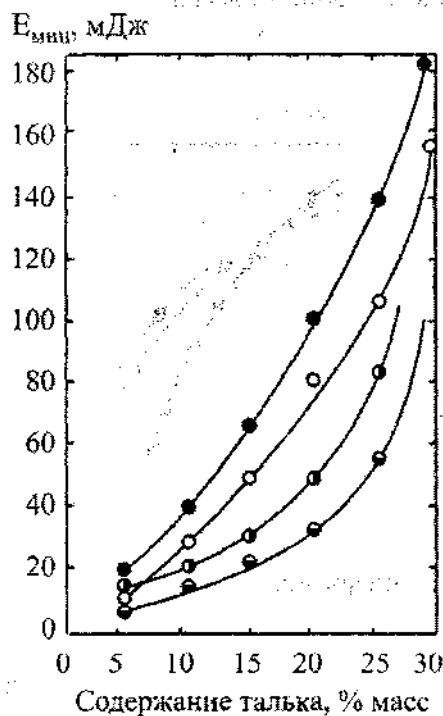


Рис. 5.7. Зависимость минимальной энергии зажигания взрывчаток от содержания инертного компонента: (●) – диклоксациллин;
 (◐) – метациклин; (◑) – ампициллин;
 (○) – линкомицин

Влияние инертных частиц на НКПР иллюстрируется графиками, приведенными на *рис. 5.6*.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что заметное флегматизирующее действие инертного порошка начинает проявляться при концентрациях свыше 30 % масс. При содержании инерта более 50 % масс. аэрозвеси теряют способность распространять пламя. Необходимо отметить, что для флегматизации некоторых видов горючих аэрозвесей требуется добавление инертных компонентов до 75-80 % масс.

Введение инертных частиц в горючую аэрозвесь повышает минимальную энергию зажигания (*рис. 5.7*). Это влияние оказывается столь значительным, что уже добавление 30 % масс. инерта приводит к увеличению $E_{мин}$ на порядок. Зажечь электрической искрой аэрозвеси, содержащие 40-50 % масс. инертных частиц не удается. Применение более мощных источников зажигания (с энергией, составляющей десятки Дж) обеспечивает зажигание смесей с содержанием инертных частиц до 70-80 % масс.

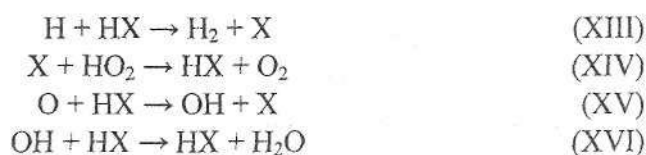
5.3. Ингибирование*

Горение органических веществ, находящихся в газообразном, паробразном состоянии или в виде аэрозоля, в смесях с воздухом протекает по следующему механизму. Вначале, в предпламенной зоне исходное горючее вещество (независимо от химического строения молекул) окисляется до CO и H₂O. Во второй стадии, реализующейся в зоне реакции, происходит окисление CO в CO₂. Наиболее медленной является вторая стадия, поэтому закономерности высокотемпературного окисления CO во многом определяют условия развития и прекращения горения.

С учетом изложенного, рассмотрим механизм ингибирования процесса горения наиболее эффективными ингибиторами – галоидуглеводородами, соединениями, содержащими атомы Cl и Br. Термические превращения этих углеводородов в предпламенной зоне завершаются образованием HCl и HBr.

Элементарные химические процессы, протекающие при горении CO, рассмотрены в гл. 2. При наличии в смеси молекул НХ (Х-атом галогена) система реакций (I-XII), описывающая горение CO в отсутствие ингибиторов (см. стр.41) дополняется процессами:

* Ингибирование – процесс торможения химических реакций. Применительно к процессам горения ингибирование – торможение цепных реакций, протекающих в пламени.



Протекание процессов (XIII), (XV) и (XVI) приводит к замене химически активных радикалов $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{O}}$ на менее активные радикалы галлоидов (Cl и Br). Вследствие возможности протекания обратных реакций эти процессы могут являться и реакциями продолжения цепи. И лишь реакция (XIV) приводит к обрыву цепи.

Анализ кинетической схемы высокотемпературного окисления CO приводит к заключению о том, что величина критической температуры, определяющей возможность протекания реакции горения существенным образом зависит от концентраций [HX]. Вид этой зависимости показан на *рис. 5.8*.

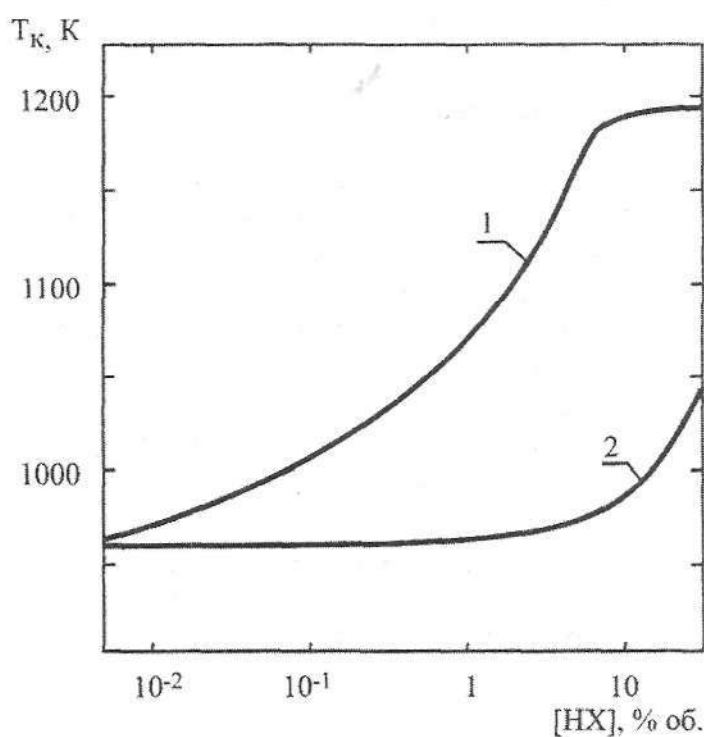


Рис. 5.8. Зависимость критической температуры перехода разветвленного цепного процесса окисления CO во взрыв от содержания молекул HX в смеси: (1) – HBr; (2) – HCl

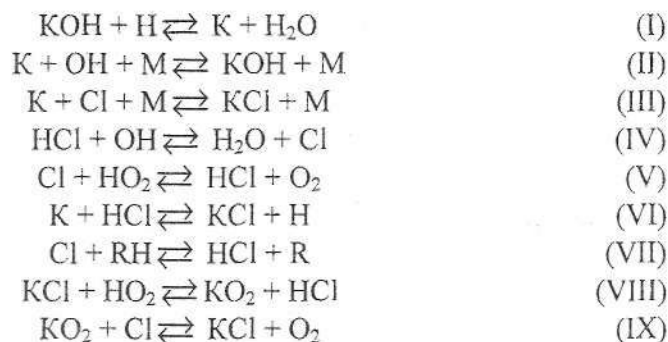
Из этого графика видно, что при очень небольших добавлениях HBr (начиная с 0,02 % об.) происходит быстрый рост $T_{кр}$. При добавлении в смесь HCl существенное увеличение критической температуры происходит при значительно больших концентрациях (более 10 % об.). Ход кривых на *рис. 5.8* объясняет наблюдаемое в экспериментах существенное различие в ингибирующей способности HCl и HBr (и, следовательно, хлорсодержащих и бромсодержащих соединений). Поскольку константы скоростей реакций (XIV) в случае $X = Br$ и $X = Cl$ достаточно близки, различие обусловлено в основном существенной разницей в константах равновесия реакций (XIII).

Известно, что хлористый водород обладает весьма слабым ингибирующим воздействием на пламена углеводородов. Этот факт хорошо согласуется с представленной на *рис. 5.8* зависимостью $T_{кр}$ от содержания HCl в смеси.

Весьма эффективными ингибиторами процессов горения являются огнетушащие газоаэрозольные составы (*рис. 5.9* и *5.10*).

Из представленных данных следует, что массовая флегматизирующая концентрация газоаэрозольной смеси оказывается существенно ниже (что подтверждает ее высокую эффективность), чем для других ингибиторов и флегматизаторов. Это свидетельствует о существенном ингибирующем влиянии аэрозольного состава на пламена предварительно перемешанных смесей газов и паров органических соединений с воздухом.

Механизм ингибирующего действия газоаэрозольных составов аналогичен механизму действия огнетушащих порошков и может быть описан следующим образом. Одним из основных компонентов мелкодисперсного огнетушащего аэрозоля являются частицы KCl. Их испарение во фронте пламени дает начало следующей цепочке химических реакций:



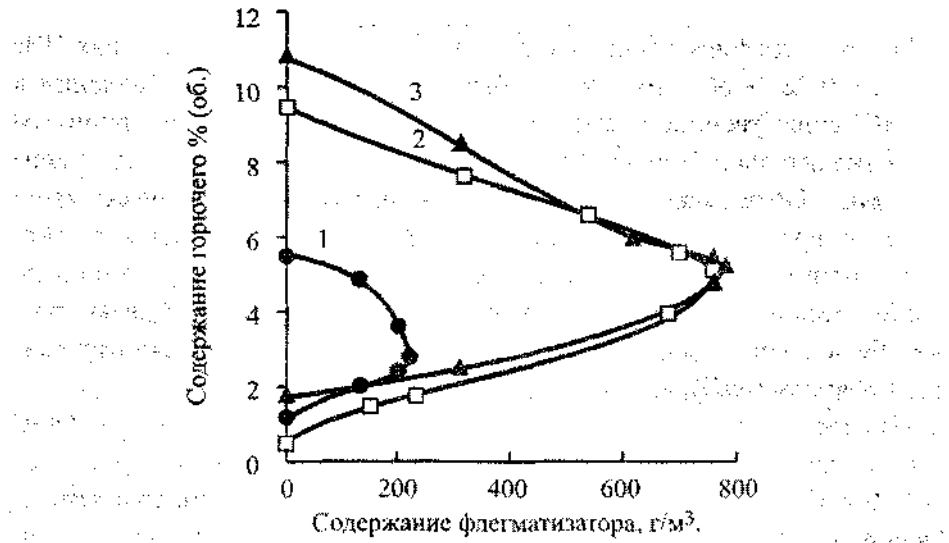


Рис. 5.9. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях:
 1 – CH_4 -воздух-газоаэрозольный состав; 2 – CH_4 -воздух- N_2 ;
 3 – CH_4 -воздух- C_2HF_5

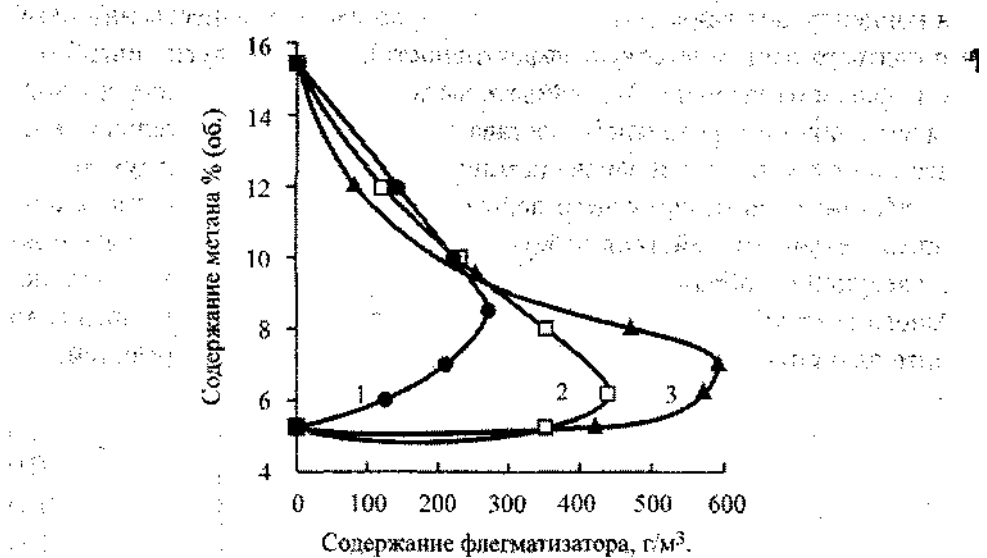
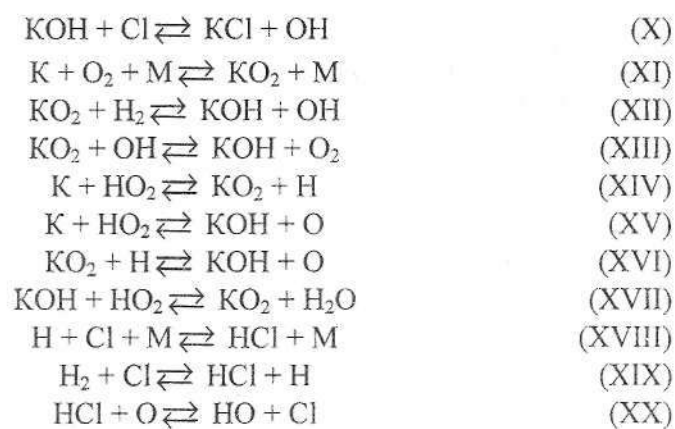


Рис. 5.10. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях:
 1 – бензин Ai-95-воздух-газоаэрозольный состав; 2 – композиция: бензин БР-1
 (50% об.) + ацетон (50% об.)-воздух- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$; 3 – композиция: бензин БР-1
 (50% об.) + этанол (50% об.)-воздух- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$



Описанный механизм ингибирования пламени объясняет наблюдаемые в эксперименте изменения нормальной скорости горения метановоздушной смеси. Наиболее важными для ингибирования являются реакции (I) и (II), в первой из которых происходит гибель активных центров, а во второй – регенерация ингибитора. В настоящее время принято считать, что гетерогенный механизм ингибирования пламени аэрозольными частицами существенной роли не играет.

Глава 6.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

К количественными характеристиками процессов воспламенения и горения газовых смесей являются:

- температура самовоспламенения,
 - минимальная энергия зажигания,
 - концентрационные пределы распространения пламени,
 - нормальная скорость горения (нормальная скорость распространения пламени),
 - минимальное взрывоопасное содержание кислорода,
 - флегматизирующие концентрации инертных разбавителей,
 - максимальное давление взрыва.
- Рассмотрим эти характеристики.

6.1. Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения вещества называется самая низкая температура его смеси с воздухом, при нагреве до которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, приводящее к возникновению пламенного горения.

Прямое измерение температуры самовоспламенения связано с большими сложностями. Поэтому для практических целей в качестве температуры самовоспламенения принимают температуру стенки реакционного сосуда, при которой происходит самовоспламенение смеси. Температура самовоспламенения зависит от многих факторов: объема и состава горючей смеси, условий теплообмена между реакционным сосудом и внешней средой, состояния внутренних стенок реакционного сосуда.

Для получения воспроизводимых сравнительных данных по величине температуры самовоспламенения методика измерения и аппаратура стандартизованы. Измеренная в соответствии с требованиями минимальная температура, до которой необходимо нагреть смесь горючего с воздухом, чтобы она воспламенилась без постороннего источника зажигания,

называется стандартной температурой самовоспламенения. Термин «стандартная» для сокращения обычно не применяют.

Температуру самовоспламенения газов измеряют на установке, схема которой показана на *рис. 6.1*, методом «впуска».

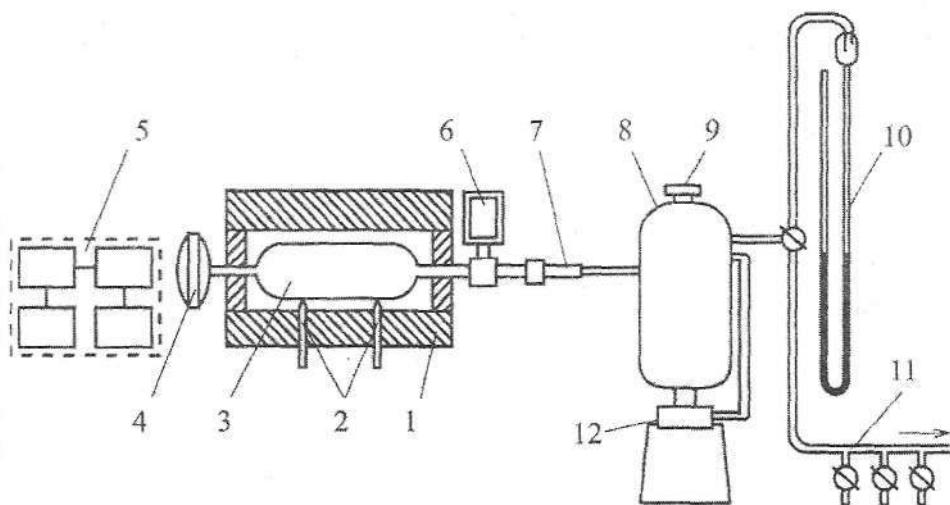


Рис 6.1. Схема установки для определения температуры самовоспламенения газов методом впуска

- 1 – нагревательная печь, 2 – термоэлектрические термометры,
 3 – реакционный сосуд, 4 – датчик давления, 5 – блок записи давления,
 6 – электромагнитный клапан, 7 – огнепреградитель, 8 – смеситель,
 9 – предохранительный клапан, 10 – ртутный манометр, 11 – гребенка;
 12 — насос-мешалка

В качестве реакционного сосуда используется стеклянная емкость (3) (диаметр 60 мм, длина 160 мм) из кварцевого стекла, помещенная в нагревательную электропечь (1) со смотровой щелью для наблюдения за эффектом самовоспламенения. Температура стенки сосуда (принимаемая за температуру самовоспламенения) измеряется двумя термопарами (2). Реакционный сосуд снабжен двумя штуцерами, один из которых соединен с тензометрическим датчиком давления (4), второй – с электромагнитным клапаном (6) для перепуска исследуемой газовой смеси в реакционный сосуд. Электромагнитный клапан через огнепреградитель (7) соединен со смесителем (8), в котором приготавливают смесь исследуемого газа с воздухом.

Метод «впуска» позволяет определять температуру самовоспламенения и период индукции* для газовых смесей различного состава. Процедура измерения состоит в следующем. Печь нагревают до заданной температуры и поддерживают температуру постоянной в течение испытания. В смесителе (8) готовят смесь газа с воздухом и через клапан (6) впускают ее в предварительно вакуумированный реакционный сосуд. Визуально наблюдают эффект самовоспламенения через смотровое окно. Если в течении 5 минут самовоспламенения не происходит, опыт считают отказом. Изменяя состав смеси (содержание горючего компонента в ней) находят зависимость температуры самовоспламенения от состава смеси. Общий вид этой зависимости показан на *рис. 6.2*. Минимальную точку на кривой «температура самовоспламенения – концентрация горючего» принимают за температуру самовоспламенения.

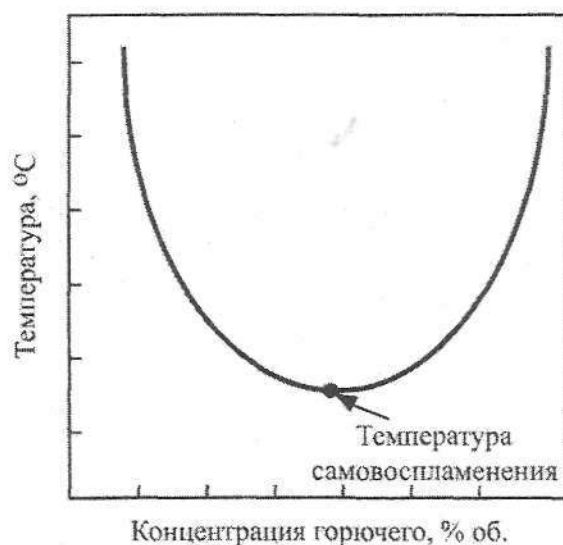


Рис. 6.2. Зависимость температуры самовоспламенения от содержания горючего в смеси

Значения температуры самовоспламенения некоторых газов приведены на стр.52.

* Период индукции – промежуток времени от момента впуска газовой смеси в сосуд до момента самовоспламенения.

Температуру самовоспламенения t_{ce} (°C) газов и паров органических соединений можно вычислить по формулам:

$$\left. \begin{aligned} t_{ce} &= 300 + 116 \sqrt{5 - l_{cp}}, \text{ при } l_{cp} \leq 5 \\ t_{ce} &= 300 - 38 \sqrt{l_{cp} - 5}, \text{ при } l_{cp} \geq 5 \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

где l_{cp} – условная средняя длина молекулярной цепи соединения.

Величина l_{cp} равна среднему арифметическому всех возможных длин l_j цепей молекулы:

$$l_{cp} = (1/n_y) \sum_{j=1}^{n_y} l_j, \quad (6.2)$$

где n_y – число цепей в молекуле соединения; l_j – длина j -той цепи молекулы.

Под цепью молекулы понимается непрерывная цепь атомов, соединяющая две концевые группы. Отсюда следует, что число n_y цепей молекулы равно числу сочетаний из m элементов по 2, т.е.

$$n_y = 0,5 m(m-1), \quad (6.3)$$

где m – число концевых групп в молекуле.

В качестве концевых групп принимают группы $-\text{CH}_3$ (или $=\text{CH}_2$), а также все функциональные группы и циклы. Если функциональная группа или цикл расположены в середине цепи, то их считают одновременно и концевой и промежуточной группой.

Длину l_j цепи молекулы вычисляют как сумму числа m_{cj} атомов углерода в данной j -той цепи и эквивалентных длин функциональных групп и циклов, входящих в данную цепь:

$$l_j = m_{cj} + \sum l_s, \quad (6.4)$$

Оценку эквивалентной длины l_s функциональной группы или цикла производят по следующим правилам:

1. Эквивалентная длина l_s является аддитивной величиной, не зависящей от химического строения соединения. Ее вычисляют по формуле

$$l_s = \frac{a + bm_c}{r}, \quad (6.5)$$

где a и b – константы, принимаемые по *табл. 6.1*; m_c – общее число атомов углерода в молекуле.

Если функциональная группа, для которой вычисляют $l_{3,a}$, присоединена к ароматическому циклу с боковой углеродной цепью или отделена от ароматического цикла не менее чем одним атомом углерода, то при подсчете m_c вместо реального числа атомов углерода в этом ароматическом цикле следует использовать его эквивалентную длину, вычисленную по правилу 4; r – общее число функциональных групп, циклов и локализованных кратных связей углерод-углерод в молекуле.

2. Тройная связь $C \equiv C$ увеличивает длину цепи, в которой она находится, на $6/(m_c!)$ атомов углерода. Двойная связь $C = C$ длину цепи не изменяет.

3. Эквивалентная длина неароматического моноядерного углеродного цикла равна числу атомов углерода в цикле, уменьшенному на 0,5.

4. Эквивалентная длина $l_{3,a}$ ароматического цикла определяется по формуле:

$$l_{3,a} = n_{\text{я}} - 0,5 + \sum l_{\text{эф}}, \quad (6.6)$$

где $n_{\text{я}}$ – число ядер в цикле; $\sum l_{\text{эф}}$ – алгебраическая сумма эквивалентных длин функциональных групп, входящих в состав цикла.

Таблица 6.1

Значения констант формулы (6.5)

Функциональная группа	Значения констант		Примечания
	a	b	
1	2	3	4
–O–	16,5	-1	Только для алифатических эфиров, в молекулах которых атом кислорода двумя связями присоединен к первичным или вторичным атомам углерода
–O–	10,0	-0,5	Для эфиров, в молекулах которых атом кислорода одной связью присоединен к первичному или вторичному атому углерода алифатической группы
–O–	3,5	0	В прочих соединениях
–ОН	3	-0,5	
–O–	1	0	Принимать $\gamma = 1$
–СО–	1,2	-0,4	
–СОО–	1	0	Принимать $\gamma = 1$

-NH ₂ -	3	-0,2	
-NH-	2,5	0	
-N	2,5	0	Принимать $\gamma = 1$
-P	6,2	-0,23	Принимать $\gamma = 1$
РОН	-4,8	6,9	Только для соединений $cm_e \leq 6$
РО	3,8	-0,38	Принимать $\gamma = 1$

К ароматическим отнесены все циклы, имеющие симметрию правильного многоугольника и удовлетворяющие равенству

$$\pi = 4n + 2,$$

где π – число π -электронов в цикле; $n = 1, 2, 3, \dots$

5. Эквивалентная длина неароматического многоядерного цикла равна алгебраической сумме общего числа атомов углерода и эквивалентных длин функциональных групп, составляющих цикл. При этом группы, только присоединенные к циклу, нужно рассматривать как самостоятельные и при вычислении эквивалентной длины цикла не учитывать.

6. Эквивалентная длина неароматического конденсированного цикла равна алгебраической сумме углеродных атомов в ядре цикла (при этом необходимо учитывать только те атомы, которые не входят в другие атомы и функциональные группы), эквивалентных длин моноядерных неароматических циклов, ароматических циклов и функциональных групп, входящих в состав данного ядра.

7. Длину l_j цепи молекулы необходимо увеличить на 2, если в структуру молекулы входят две группы или цепи, присоединенные к ароматическому циклу в орто-положении друг к другу.

8. Если среднюю длину молекулы можно вычислить различными способами (из перечисленных выше), то в качестве l_{cp} следует принимать среднее из всех рассчитанных длин молекулы.

6.2. Энергия зажигания

Минимальной энергией зажигания называется наименьшее значение энергии искры электрического разряда, способной воспламенить наиболее легко воспламеняемую смесь данного газа с воздухом*.

* Понятие «минимальная энергия зажигания» применимо также для паро- и пыле-воздушных смесей.

Экспериментальное измерение минимальной энергии зажигания заключается в следующем. В реакционном сосуде готовят однородную смесь газа с воздухом и затем ее зажигают искрой электрического разряда от конденсатора известной емкости C , напряжение на обкладках которого до разряда $U_{нач}$ и после $U_{кон}$ фиксируют. В качестве энергии зажигания E принимают величину, вычисленную по формуле:

$$E = 0,5 C (U_{нач}^2 - U_{кон}^2), \quad (6.7)$$

в которой E выражена в джоулях, C – в фарадах, а $U_{нач}$ и $U_{кон}$ – в вольтах.

Поскольку всегда $U_{нач} \gg U_{кон}$, то величиной $U_{кон}$ при оценке E обычно пренебрегают.

Зажигание газовых смесей носит вероятностный характер. Поэтому при измерении E проводят серию испытаний, при которых в условиях постоянства состава смеси и задаваемой энергии разряда конденсатора находят вероятность воспламенения смеси P_g искрой с энергией E_j по формуле

$$P_g(E = E_j) = \frac{n_g}{n_o}, \quad (6.8)$$

где n_g – число опытов, в которых газовая смесь воспламенилась, n_o – общее число разрядов в серии испытаний i .

Значение вероятности воспламенения P_g считается надежным при $n_g \geq 10$.

Схема экспериментальной установки для измерения минимальной энергии зажигания $E_{мин}$ газов показана на *рис. 6.3*.

Установка включает в себя:

- реакционный сосуд – взрывную бомбу емкостью 1 л. В центре сосуда размещены электроды для создания искры. Сосуд снабжен отверстиями для впуска исследуемого газа и откачки продуктов сгорания. Измерение промежутка между электродами осуществляется с помощью микрометра;

- смеситель для приготовления однородной смеси горючего газа с воздухом;

- баллоны с горючим газом и воздухом;

- электрическую схему зажигания.

На начальном этапе испытаний определяют оптимальный размер промежутка между электродами. Для этого в смесителе готовят газовую смесь стехиометрического состава, из реакционного сосуда откачивают

воздух и впускают в него газовую смесь. Затем включают источник зажигания и производят отсчет разрядов. Испытания проводят до воспламенения смеси либо до получения ста разрядов, при которых воспламенения не происходит.

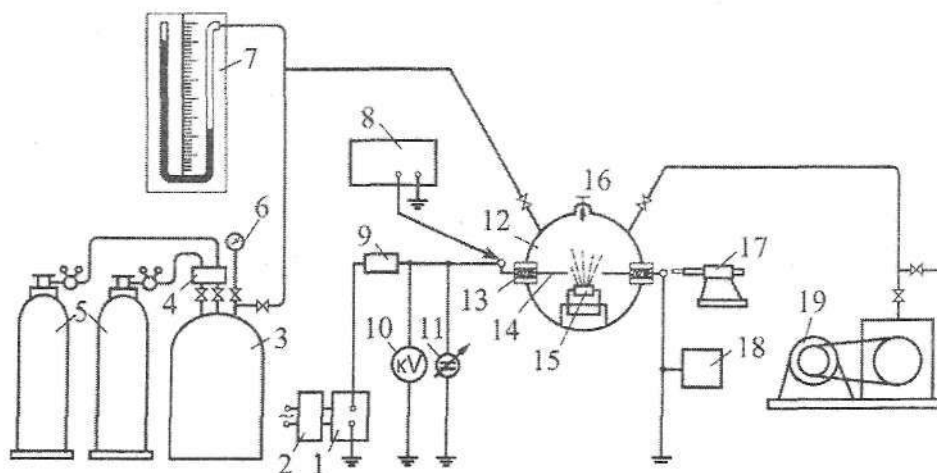


Рис. 6.3. Схема установки для определения минимальной энергии зажигания газов и паров

- 1 – высоковольтный источник 2 – стабилизатор напряжения,
3 – смеситель высокого давления, 4 – осушитель, 5 – баллоны с воздухом
и горючим газом, 6 – образцовый манометр, 7 – ртутный манометр,
8 – измеритель емкости 9 – ограничительный резистор 10 – статический
киловольтметр, 11 – рабочий конденсатор, 12 – реакционный сосуд,
13 – проходной изолятор электрода 14 – высоковольтный электрод
15 – ионизатор, 16 – предохранительный клапан, 17 – микрометр 18 – счет-
чик числа разрядов с приставкой, 19 – вакуум-насос

Испытания на зажигание повторяют не менее четырех-пяти раз с новыми порциями газовой смеси из смесителя. Если смесь не воспламеняется, то увеличивают расстояние между электродами на 0,1 мм и повторяют испытание на зажигание. Изменяя величину искрового промежутка, находят два расстояния между электродами, различающиеся не более чем на 0,01 мм, при одном из которых наблюдается воспламенение смеси с вероятностью не менее 0,01, а при другом воспламенения не наблюдается. Среднее арифметическое этих величин принимают

за оптимальный промежуток между электродами для стехиометрической смеси.

Подобным образом находят оптимальный промежуток для нескольких концентраций газовой смеси, отличающихся от стехиометрической. Полученные данные позволяют построить зависимость величины оптимального промежутка от состава смеси. Вид этой кривой показан на *рис. 6.4*.

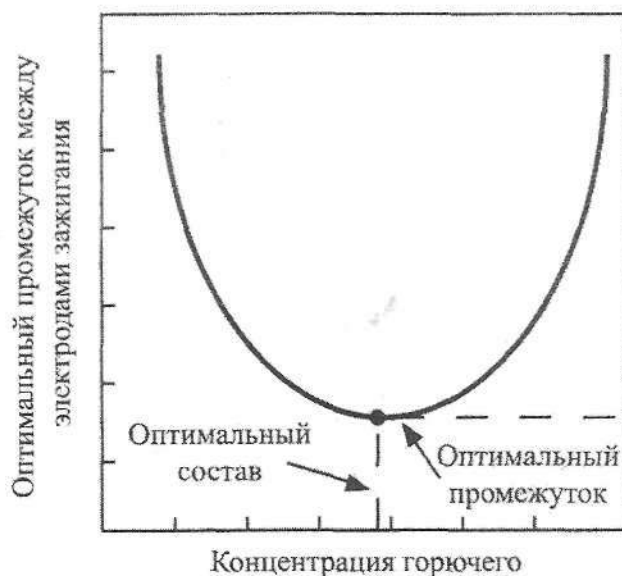


Рис. 6.4. Зависимость оптимального промежутка между электродами от концентрации горючего

Основную серию измерений проводят со смесью оптимального (т.е. наиболее легковоспламеняемого) состава при оптимальном расстоянии между электродами. При этом устанавливается зависимость между величиной энергии зажигания и вероятностью воспламенения.

Минимальная энергия зажигания существенно зависит от общего давления смеси $P_{общ}$ и концентрации кислорода в воздухе. Эта зависимость иллюстрируется данными для метано-кислородо-азотных смесей, приведенными в *табл. 6.2*. Однако, основное влияние на $E_{мин}$ оказывает природа горючего (см. стр.58-59).

Таблица 6.2

Влияние давления и концентрации кислорода на $E_{\text{мин}}$ метана

Общее давление смеси, КПа	10			33			100		
	Концентрация кислорода, % об.	21	50	100	21	50	100	21	50
$E_{\text{мин}}$, мДж	25	1,2	0,22	2,2	0,09	0,028	0,42	0,03	0,004

Ориентировочное значение минимальной энергии зажигания можно получить, используя взаимосвязь $E_{\text{мин}}$ с нормальной скоростью горения U_n

$$E_{\text{мин}} = 0,036 / U_n^2, \quad (6.9)$$

или с величиной критического диаметра $d_{\text{кр}}$

$$E_{\text{мин}} = 0,01 \cdot d_{\text{кр}}^{2,5}, \quad (6.10)$$

6.3. Концентрационные пределы распространения пламени

Из теории распространения пламени по газовым смесям (гл. 4) следует, что скорость распространения пламени зависит от его температуры (формула 4.7). Температура пламени в свою очередь определяется составом горючей смеси, т.е. соотношением горючего и окислителя. Максимальная температура реализуется в пламенах смесей стехиометрического состава *рис. 6.5*.

Для концентраций горючего в смеси, отличных от стехиометрического, температура пламени снижается. Снижение температуры приводит к уменьшению скорости химических реакций в пламени. И, как следует из

теории, при снижении температуры пламени на величину $\frac{RT_{\text{теор}}^2}{E}$ распространения пламени не происходит. Предельные концентрации горючего в газовой смеси, при которых еще возможно горение, называются концентрационными пределами распространения пламени*. Различают нижний

* В литературе концентрационные пределы распространения пламени иногда называют пределами воспламенения. Нижний предел некоторые авторы называют «бедным» (по горючему) пределом, верхний предел – «богатым».

C_H и верхний C_V концентрационные пределы, которым соответствует минимальное и максимальное содержание горючего в смеси, при которых еще возможно распространение пламени.

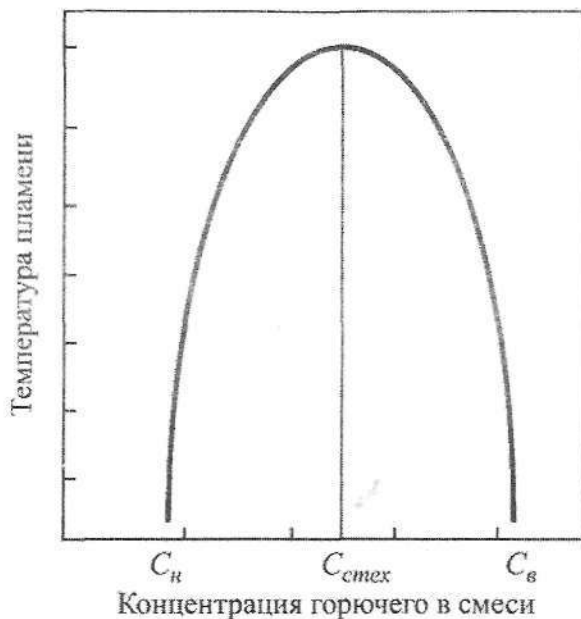


Рис. 6.5. Зависимость температуры пламени от состава смеси

Сущность метода экспериментального определения концентрационных пределов распространения пламени заключается в зажигании газозвушной смеси заданной концентрации в объеме реакционного сосуда и установления факта наличия или отсутствия распространения пламени. Изменяя концентрацию горючего в смеси, устанавливают ее минимальное и максимальное значения, при которых происходит распространение пламени.

В течение длительного времени концентрационные пределы измеряли в приборе Коварда и Джонса (рис. 6.6.), который в нашей стране имеет название КП.

Реакционным сосудом прибора КП является вертикальная стеклянная трубка диаметром 50-55 мм и высотой 1500 мм. Нижняя часть трубки закрывается шлифованной стеклянной пластиной (8). В комплект прибора входят: циркуляционные трубки (4) и (14), насос-мешалка (5), манометр (6), датчик температуры (7), датчик давления (9), датчик расхода (10), датчик расхода (11), датчик расхода (12), датчик расхода (13).

метр (3), электроды зажигания (9), высоковольтный индуктор для генерирования искры, испаритель (11) (применяется при измерении концентрационных пределов легковоспламеняющихся жидкостей).

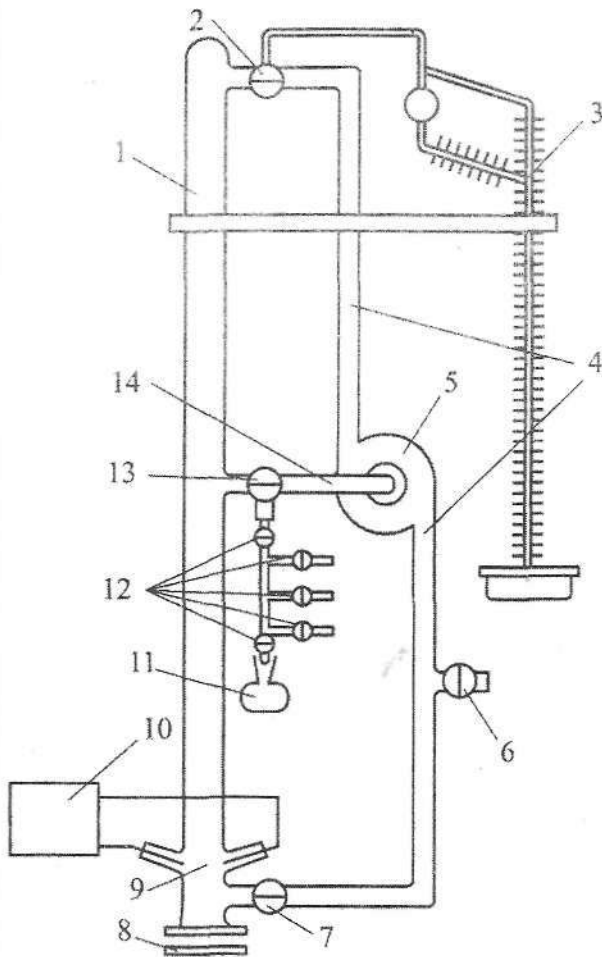


Рис. 6.6. Прибор КИ для определения концентрационных пределов воспламенения газов и паров: 1 – реакционный сосуд (труба); 2, 6, 7, 12, 13 – краны; 3 – ртутный манометр; 4, 14 – циркуляционные трубки; 5 – насос-мешалка; 8 – шлифованная пластина; 9 – электроды зажигания; 10 – высоковольтный источник зажигания; 11 – испаритель

Для приготовления газовой смеси требуемого состава из прибора с помощью вакуум-насоса откачивают воздух до остаточного давления 0,5-1,0 кПа и затем через краны (12) подают рассчитанное количество горючего газа. После этого заполняют систему прибора воздухом до выравнивания давления с атмосферным.

После заполнения прибора газовой смесью перемешивают смесь в течение 3-5 мин. Затем снимают с нижнего конца трубки шлифованную пластину и зажигают смесь искрой от индуктора.

Если при трехкратной подаче искры смесь не воспламенилась или возникшее около электродов пламя не распространилось до верха реакционного сосуда, то в последующих опытах увеличивают концентрацию горючего компонента на 0,1 % об. (при определении нижнего предела) или снижают на такую же величину (при определении верхнего предела).

За предел распространения пламени принимают среднее арифметическое двух ближайших концентраций с разностью не более 5 % определяемой величины, при одной из которых наблюдается распространение пламени до верха реакционного сосуда, а при другой – нет.

На установке Коварда и Джонса получены данные по концентрационным пределам распространения пламени большинства горючих газов. Эти данные включены в зарубежные и некоторые отечественные справочники по пожаровзрывоопасности веществ. Исследованиями проф. А. Н. Баратова с было установлено, что измерение пределов в вертикальной трубе диаметром 50-55 мм зачастую приводит к получению недостоверных результатов. Ошибки обусловлены влиянием стенок трубы на процесс распространения пламени. Для получения объективных данных А. Н. Баратовым предложена установка «Предел» (рис. 6.7.) со следующими размерами реакционного сосуда: диаметр – 30 см, высота – 70 см. Методика измерения пределов рекомендована та же, что и на установке Коварда и Джонса.

Сопоставление данных по пределам распространения пламени, полученных на этих установках, представлено в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Результаты измерения концентрационных пределов распространения пламени некоторых газов

Вещество	Установка Коварда и Джонса		Установка «Предел»	
	$C_{н}, \% \text{ об.}$	$C_{г}, \% \text{ об.}$	$C_{н}, \% \text{ об.}$	$C_{г}, \% \text{ об.}$
Аммиак	17,1	26,7	15,7	29,8
Метан	5,15	14,1	5,0	15,9
Пропан	2,3	8,7	2,0	10,0
Этилен	3,15	30,0	2,95	33,3
Ацетон	3,05	12,9	2,7	13,1
Бромистый этил	отсутств.	отсутств.	6,0	10,0
Хлористый метилен	отсутств.	отсутств.	14,0	19,0

Из приведенных данных видно, что на установке «Предел» получены более широкие области распространения пламени для аммиака, метана, пропана, этилена и ацетона, что очень важно при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности при работе с этими веществами.

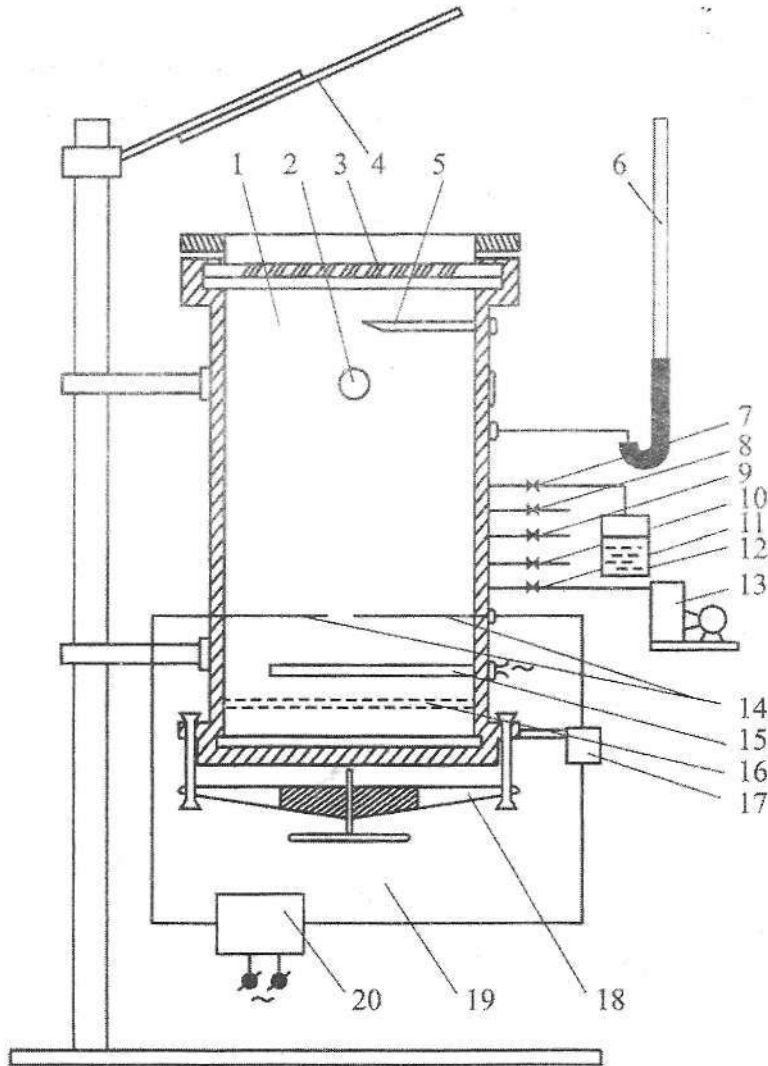


Рис. 6.7. Принципиальная схема установки "Предел-1" для определения концентрационных пределов воспламенения горючих газов и паров жидкостей:

- 1 – реакционный сосуд; 2 – клапан; 3 – верхняя крышка; 4 – зеркало;*
- 5 – термоэлектрический преобразователь; 6 – ртутный чашечный*
- ванометр; 7-П – вентили; 12 – испаритель; 13 – вакуумный насос;*
- 14 – электроды зажигания; 15 – электронагреватель; 16 – пакет сеток;*
- 17 – концевой выключатель; 18 – нижняя крышка; 19 – винт;*
- 20 – источник зажигания*

Для бромистого этила и хлористого метилена получены принципиально различные данные: в установке Коварда и Джонса смеси этих веществ с воздухом обнаружили неспособность распространять пламя, в установке «Предел» явление распространения пламени зафиксировано.

Для веществ, молекулы которых состоят из атомов С, Н, О, N, Cl (не более одного атома хлора в молекуле) значения нижних концентрационных пределов могут быть вычислены по формулам:

$$C_n = \frac{100}{1 + h_j \cdot \Delta H_f^0 + \sum_{j=1}^l h_j \cdot m_j + \sum_{r=1}^p h_r \cdot m_r}, \quad (6.11)$$

или

$$C_n = \frac{100}{\sum_{s=1}^q h_s \cdot m_s}, \quad (6.12)$$

где: h_f – эмпирический параметр теплоты образования вещества, моль · кДж⁻¹; ΔH_f^0 – стандартная теплота образования вещества в газообразном состоянии при 25° С, кДж · моль⁻¹; h_j , h_r , h_s – коэффициенты, характеризующие вклад j -х атомов (С, Н, О, N, Cl), r и S -х структурных групп, влияющих на нижний предел; m_j , m_r , m_s – число атомов j -того элемента, r и S -х структурных групп в молекуле вещества; l , p , q – число химических элементов и типов структурных групп в молекуле вещества.

Значения коэффициентов, входящих в формулы (6.11) и (6.12) приведены в табл. 6.4 и 6.5.

Таблица 6.4

Численные значения коэффициентов h_j , h_r и h_f

h_j					h_r		h_f
h_C	h_H	h_O	h_N	h_{Cl}	$h_{C \equiv C}$	h_{C-C}	
9,134	2,612	-0,522	-0,494	-3,57	7,88	6,55	0,0246

Таблица 6.5

Численные значения коэффициентов формулы (6.12)

Вид структурной группы	h_s	Вид структурной группы	h_s
C - C	3,75	C - Cl	0,71
C = C	11,10	O - H	0,52
C - H	4,47	N - H	1,90
C - O	0,90	N - N	13,84
C = O	3,12	C ≡ C	31,05
C - N	2,27		44,13

Верхние пределы распространения пламени при нормальных условиях в зависимости от величины стехиометрического коэффициента кислорода β могут быть вычислены по формулам:

$$C_s = \frac{100}{\sum_{j=1}^l h_j \cdot m_j + \sum_{s=1}^q q_s}, \text{ при } \beta \leq 8 \quad (6.13)$$

$$C_s = \frac{100}{0,768 \cdot \beta + 6,554}, \text{ при } \beta > 8 \quad (6.14)$$

где h_j, q_s – коэффициенты, учитывающие химическое строение вещества; m_j – число связей j -того элемента; m_C, m_H, m_{Cl}, m_O – число атомов соответственно углерода, водорода, хлора и кислорода в молекуле вещества.

Значения коэффициентов формулы (6.13) приведены в табл. 6.6 и 6.7.

Таблица 6.6

Значения коэффициента h_j

Вид структурной группы	h_j	Вид структурной группы	h_j
C - C	-0,84	C = O	1,31
C ≡ C	0,89	C - N	-1,17

C = C	0,24	C ≡ N	2,07
C ≡ C	1,93	C - Cl	0,71
C - H	1,39	N - H	0,69
C - O	-1,40	O - H	1,25

Таблица 6.7

Значения коэффициента q_s

Вид структурной группы	q_s
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{H} \end{array} $	-1,47
цикл неароматический	q/m_c
$ \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \backslash \quad / \\ \quad \text{O} \end{array} $	1,1

При повышении начальной температуры горючей смеси область распространения пламени расширяется: нижний предел снижается, а верхний – повышается. Изменение концентрационных пределов с температурой описывается соотношениями:

$$C_{n,t} = C_{n,25} \left(1 - \frac{t-25}{1250}\right), \quad (6.15)$$

$$C_{s,t} = C_{s,25} \left(1 + \frac{t-25}{800}\right), \quad (6.16)$$

где $C_{n,25}$ и $C_{s,25}$ – значения нижнего и верхнего пределов при 25 °С; $C_{n,t}$ и $C_{s,t}$ – значения нижнего и верхнего пределов при температуре t ; t – температура, °С.

Ориентировочно можно считать, что при повышении начальной температуры на 100 град. величина нижнего предела уменьшается на 10 % об., а верхнего – увеличивается на 15 %.

Понижение начального давления по сравнению с атмосферным до величин примерно 10 кПа незначительно сказывается на величинах пределов (рис. 6.7): происходит небольшое их расширение.

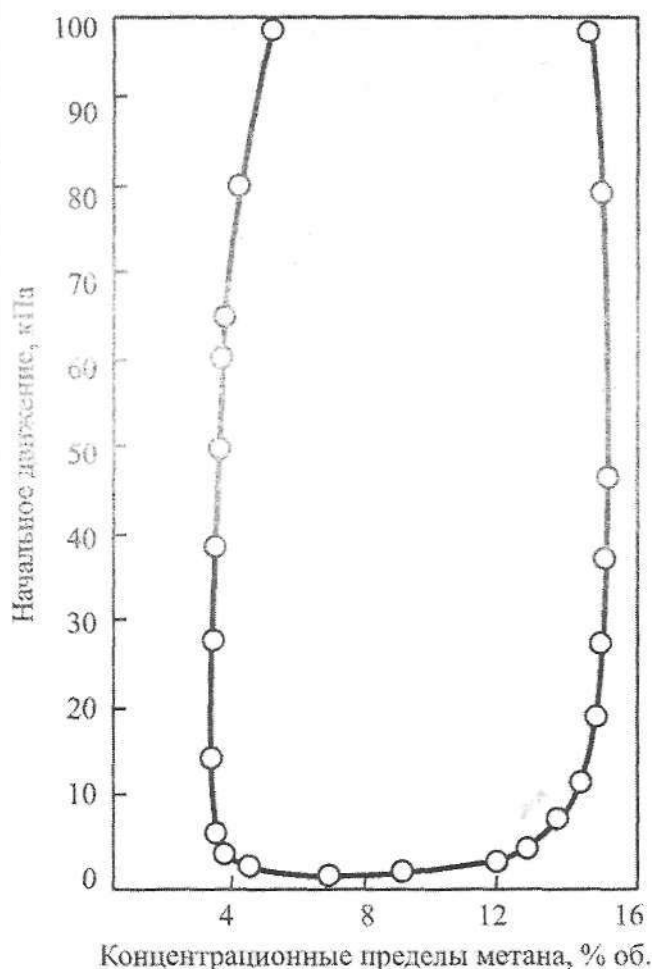


Рис. 6.8. Влияние начального давления на концентрационные пределы распространения пламени метана

химического строения веществ: в пределах отдельных гомологических рядов установлено снижение как нижних, так и верхних пределов при переходе от низших членов гомологического ряда к высшим. На *рис. 6.9* показано изменение концентрационных пределов в гомологическом ряду *n*-алканов. Подобные зависимости характерны и для других рядов органических соединений.

Нижний концентрационный предел непосредственно взаимосвязан с теплотой сгорания вещества: увеличение теплоты сгорания приводит к снижению C_n . Эта взаимосвязь показана на *рис. 6.10*.

Дальнейшее понижение сопровождается резким повышением нижнего предела и снижением верхнего. При давлениях 3-5 кПа оба предела сливаются в одну точку (*рис. 6.7 и 6.8*) и распространение пламени становится невозможным.

Следует подчеркнуть два важных обстоятельства:

- горение газовых смесей возможно при достаточно низких начальных давлениях;

- для инициирования горения при пониженных давлениях требуется достаточно высокая энергия зажигания (это следует из экспериментальных исследований).

Концентрационные пределы распространения пламени существенно зависят от

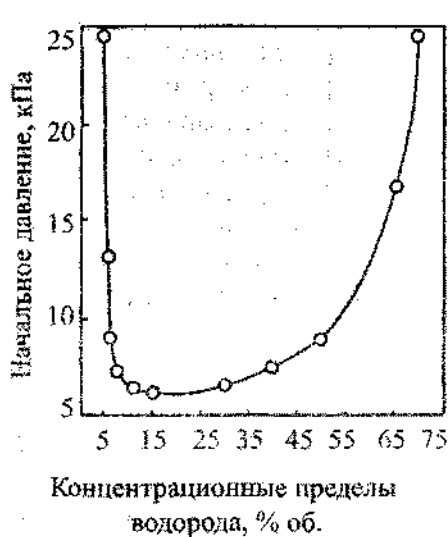


Рис. 6.8. Влияние начального давления на концентрационные пределы распространения пламени водорода

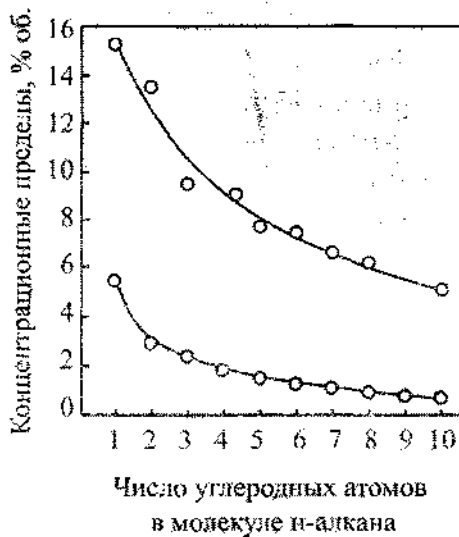


Рис. 6.9. Зависимость концентрационных пределов распространения пламени от числа углеродных атомов молекуле n-алкана

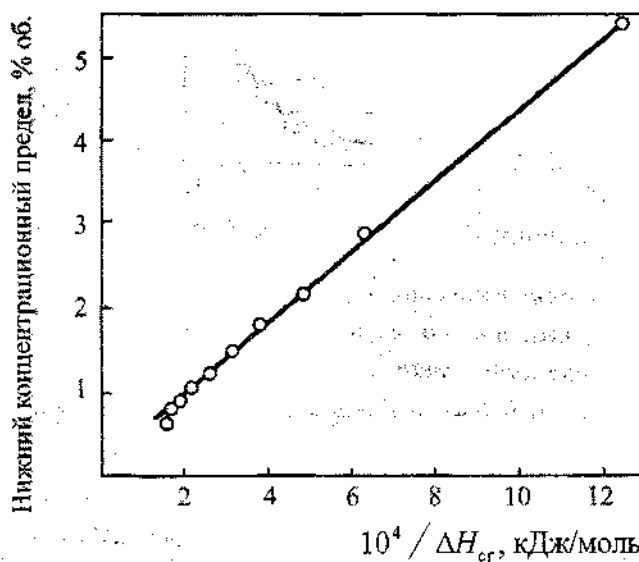


Рис. 6.10. Зависимость нижнего концентрационного предела распространения пламени n-алканов от обратной величины теплоты сгорания

6.4. Нормальная скорость горения

Нормальной скоростью горения называется скорость перемещения фронта пламени относительно несгоревшего газа в направлении, перпендикулярном его поверхности.

Нормальная скорость распространения пламени S_n – одна из основных физико-химических констант горючих газовых смесей. Наряду с тепловым эффектом реакции нормальная скорость горения является важнейшей характеристикой реакционной способности смеси при решении различных теоретических и прикладных задач. Она используется при описании различных явлений при горении: зажигания, пределов распространения пламени, развития ламинарного и турбулентного горения. В практической области знание нормальной скорости горения необходимо при разработке систем взрывозащиты технологического оборудования и помещений, при расчете промышленных огнепреградителей.

Для экспериментального определения нормальной скорости горения предложено несколько методов: метод трубы, методы горелки, методы бомбы постоянного объема. В нашей стране стандартизирован разработанный проф. В. В. Мольковым «метод оптимизации».

Сущность этого метода заключается в приготовлении однородной гомогенной горючей газовой смеси определенного состава внутри сферического реакционного сосуда, зажигании смеси в центре точечным источником, регистрации изменения во времени давления внутри сосуда и обработке экспериментальной зависимости давление-время с использованием математической модели процесса дефлаграционного сгорания газа в замкнутом сосуде и процедуры оптимизации.

Схема экспериментальной установки показана на *рис. 6.11*.

Установка включает в себя реакционный сферический сосуд вместимостью 10 дм³, который имеет окно для регистрации процесса распространения пламени. Реакционный сосуд снабжен датчиком давления и соединен через клапаны с манометрами, вакуумным насосом, системой подачи и сброса газов и паров. В геометрическом центре сферы расположен разрядный промежуток.

Датчик давления обеспечивает регистрацию быстроизменяющегося давления с верхним частотным диапазоном не ниже 1500 Гц. Регистрация динамического давления осуществляется непрерывно или дискретно. За

начало отсчета принимается момент срабатывания источника зажигания. В качестве источника зажигания используется электрическая искра с энергией разряда не более 100 мДж и длительностью не более 3 мс. Клапаны и пневмолнии должны выдерживать максимальное давление взрыва.

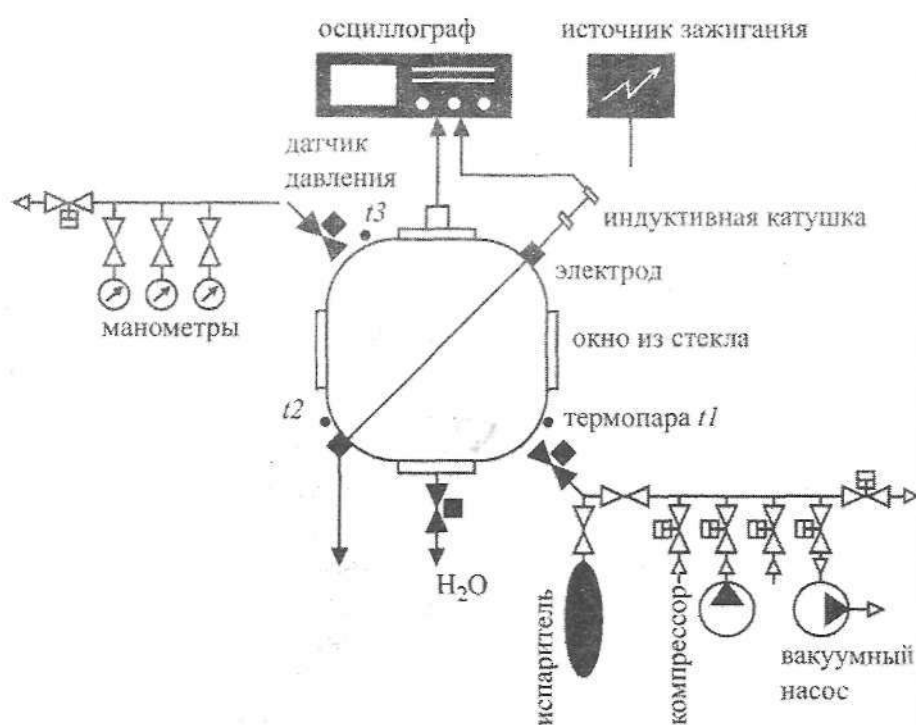


Рис. 6.11. Схема установки для определения нормальной скорости горения

Горючая газовая смесь приготавливается в специальном газовом смесителе или непосредственно в реакционном сосуде по парциальным давлениям компонентов.

При необходимости, например, в случае исследования горючих жидкостей с нижним температурным пределом распространения пламени выше комнатной температуры, реакционный сосуд нагревают до необходимой температуры, для чего используют термошкаф и устройства регулирования температуры. Допускается нагревать исходную смесь до температуры, не превышающей 55 % от температуры самовоспламенения.

С помощью скоростной кинокамеры регистрируют процесс распространения пламени. По кинограмме распространения пламени на начальном участке (до $1/3$ радиуса сосуда), по углу наклона прямой, выражающей зависимость радиуса пламени от времени, определяют значение видимой скорости распространения пламени S_v .

Нормальную скорость распространения пламени при начальных значениях температуры и давления в реакционном сосуде вычисляют по формуле:

$$S_u = S_v / E_i, \quad (6.17)$$

в которой

$$E_i = \frac{T_{bi} M_i}{T_i M_{bi}}, \quad (6.18)$$

где T_{bi} , T_i , M_{bi} , M_i – соответственно температура и молекулярная масса продуктов горения сразу после зажигания и начальной горючей смеси.

Значения нормальной скорости горения для некоторых веществ приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Значения нормальной скорости горения S_u для стехиометрических углеводородовоздушных смесей при различных начальных давлениях взрыва $P_{нач}$

Вещество	$P_{нач}$, МПа	S_u , см · с ⁻¹
Метан	0,10	30,5
	0,08	31,5
	0,06	36,5
	0,04	45,0
Пропан	0,10	32,0
	0,08	33,0
	0,06	38,0
	0,04	40,5
Гексан	0,10	29,0
	0,08	33,0
	0,06	38,0
	0,04	45,0

Гентан	0,10	29,5
	0,08	33,0
	0,06	36,0
	0,04	39,0
Ацетон	0,10	31,5
	0,08	31,5
	0,06	35,5
	0,04	39,0
Бензол	0,10	36,0
	0,08	38,5
	0,06	41,5
	0,04	44,5

6.5. Флегматизирующие концентрации инертных разбавителей

Пределы распространения пламени обычно измеряют в воздухе нормального состава, содержащего около 21 % об. кислорода и 78 % об. азота. При уменьшении содержания кислорода за счет увеличения доли азота (или другого инертного газа) концентрационные пределы изменяются: нижний увеличивается, а верхний снижается. В некоторой точке (рис. 6.12) оба предела сливаются.

Эта точка называется точкой флегматизации или экстремальной точкой области распространения пламени. Содержание инертного разбавителя в этой точке называется минимальной флегматизирующей концентрацией $C_{фл}$, а содержание кислорода – минимальным взрывоопасным содержанием кислорода $C_{МВСК}$.

Величины минимальной флегматизирующей концентрации и минимального взрывоопасного содержания кислорода в точке флегматизации связаны соотношением:

$$C_{фл} = 100 - \frac{477,4}{100 - C_{H_2O}} \cdot C_{МВСК}, \quad (6.19)$$

где C_{H_2O} – концентрация паров воды в воздухе, % об. (обычно находится в пределах 1-2 % об.).

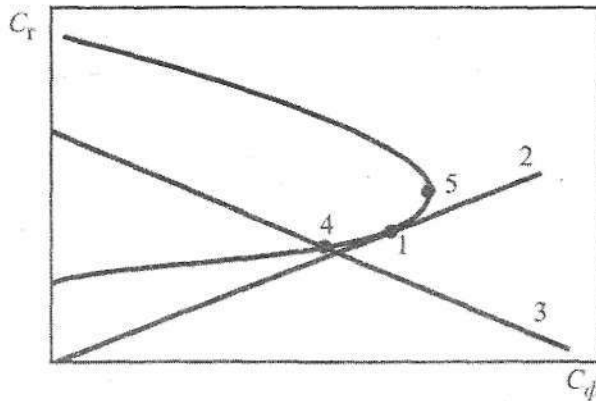


Рис. 6.12. Типичная концентрационная область распространения пламени в смесях горючее-воздух-флегматизатор: 1 – точка, соответствующая предельной горючести смеси; 2 – касательная к кривой флегматизации; 3 – прямая, соответствующая стехиометрическим смесям; 4 – пересечение кривой флегматизации с прямой стехиометрических смесей; 5 – точка флегматизации

В. Т. Монаховым показано, что концентрация горючего в точке флегматизации $C_{гф}$ связана с пределами распространения пламени в воздухе нормального состава зависимостью:

$$C_{гф} = 0,01[C_n + K_f(C_0 - C_n)], \quad (6.20)$$

где K_f – коэффициент флегматизации

Значения коэффициента флегматизации определяются химической природой флегматизатора и различны для разных флегматизаторов. При этом величины K_f для одного и того же флегматизатора практически не зависят от вида горючих веществ.

В качестве иллюстрации на рис. 6.13 приведены кривые флегматизации водорода различными разбавителями.

Необходимо отметить, что среди флегматизаторов наиболее эффективным оказывается тот, у которого мольная теплоемкость выше. По этому признаку эффективность возрастает в ряду: аргон – азот – диоксид углерода. При этом если мольная теплоемкость флегматизатора ниже, чем мольная теплоемкость окислителя (случай с Ar), наблюдается уменьшение нижнего предела вплоть до точки флегматизации. При равенстве мольных теплоемкостей величина нижнего предела остается постоянной

(случай с N_2). Если молярная теплоемкость флегматизатора выше молярной теплоемкости окислителя (случай с CO_2), то нижний предел незначительно повышается.

Несколько необычный характер имеет нижняя ветвь кривой флегматизации водородо-кислородной смеси гелием. Это обусловлено существенно большим коэффициентом диффузии гелия по сравнению с другими флегматизаторами. Он близок к коэффициенту диффузии водорода. Известно, что горение смесей водорода нижнепредельного состава (при концентрациях водорода от 4 до 9 % об.) происходит в так называемом пузырьковом режиме, когда сплошной фронт пламени отсутствует. Распространение пламени происходит в виде множества конвективно всплывающих очагов («пузырьков»). За счет существенно более высокого коэффициента диффузии водорода по сравнению с разбавителями (кроме гелия) происходит его избирательная диффузия во фронт пламени. В случае, когда в горючей смеси присутствует гелий, он совместно с водородом диффундирует во фронт пламени.

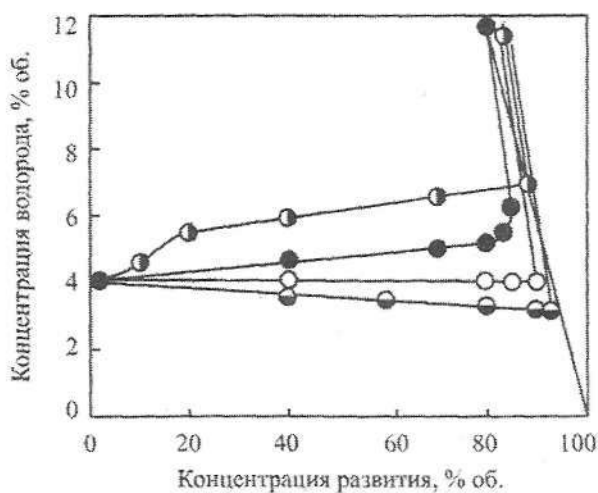


Рис. 6.13. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях водород – кислород – инертный разбавитель при начальном давлении 0,1 МПа и температуре 293 К: ● – разбавитель гелий; ● – разбавитель диоксид углерода; ○ – разбавитель азот; ● – разбавитель аргон

В табл. 6.9 приведены значения коэффициента флегматизации для наиболее распространенных флегматизаторов.

Таблица 6.9

Величины K_ϕ

Флегматизатор	K_ϕ
Азот	0,1
Водяной пар*	0,16
Диоксид углерода	0,19
1,2-Дибромтетрафторэтан	0,36

Концентрация горючего газа в смеси, стехиометрической по отношению к сгоранию до CO и H₂O, связана с концентрацией флегматизатора соотношением:

$$C_s = \frac{100 - C_\phi}{1 + \beta_{CO} \frac{100}{C_{O_2}}}, \quad (6.21)$$

где $\beta_{CO} = 0,5 \cdot n_C + 0,25 (n_H - n_X) - 0,5 n_O$ – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции сгорания до CO и H₂O; n_C, n_H, n_O, n_X – число атомов углерода, водорода, кислорода и галогенов в молекуле горючего; C_{O_2} – концентрация кислорода в воздухе, % об.

Формула (6.21) оказывается справедливой и в тех случаях, когда инертные разбавители могут проявлять ингибирующее воздействие на пламя. В качестве иллюстрации в табл. 6.10 приведены расчетные и экспериментальные значения концентраций горючего в точках флегматизации.

На кривой флегматизации (рис. 6.12) имеется точка касания прямой, выходящей из начала координат, и самой кривой флегматизации. Эта прямая разделяет две области. Область над прямой характеризует такие соотношения между концентрациями горючего и флегматизатора, при которых газовые смеси способны распространять пламя при определенном содержании воздуха в смеси. Область под прямой соответствует смесям, не способным распространять пламя при любом содержании воздуха. Смесь, соответствующая точке касания, называется предельной по горючести. Соотношение

* Исключение составляет коэффициент флегматизации для уксусной кислоты, величина которого равна 0,86.

Таблица 6.10

**Экспериментальные и расчетные значения концентраций горючего
в точках флегматизации**

Горючее	Флегматизатор	Значения концентраций в точке флегматизации, % об.		
		горючего, C_2		флегматизатора, C_{ϕ}
		эксперимент	расчет	
Пропан	дифторхлорметан CHF_2Cl	3,9	4,6	17,0
	1,1,2-трифтортрихлорэтан $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	5,2	4,9	11,3
	фтортрихлорметан CFCl_3	6,5	4,8	14,7
	1,2-дибромтетрафторэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	5,8	5,4	3,1
Н-Бутан	1,2-дибротетрафторэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	4,6	4,3	3,2
Изо-Бутан	1,1,2-трифтортрихлорэтан $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	4,0	4,0	9,9
	шестифтористая сера SF_6	4,5	3,8	13,8
	1,2-дибромтетрафторэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	4,5	4,3	3,0
	дифторхлорметан CHF_2Cl	3,0	3,7	16,0
Пентан	шестифтористая сера SF_6	3,4	3,0	16,0
	четырехлористый углерод CCl_4	3,0	2,8	22,0
Этиловый спирт	дифтордихлорметан CF_2Cl_2	5,2	7,7	17,0

концентраций горючего и флегматизатора в этой точке определяет тот предельный состав, который взрывобезопасен при его выпуске в воздух.

Условия флегматизации, как это видно из *рис. 6.14.*, мало зависят от начального давления смеси. Одновременно следует отметить, что повышение начальной температуры горючей смеси сопровождается ростом флегматизирующих концентраций, что иллюстрируется сравнением данных, приведенных на *рис. 6.13* и *6.15.*

Экспериментально минимальные флегматизирующие концентрации определяют по установке «Предел» (*рис. 6.7*). Для их нахождения устанавливают зависимость концентрационных пределов распространения пламени данного газа или пара в воздухе от содержания инертного разбавителя. При этом используют обычную методику измерения пределов, но после того, как горючий компонент поступил в реакционную камеру, туда же добавляют рассчитанное количество флегматизатора и затем – воздух.

По результатам опытов строят кривую флегматизации, вид которой аналогичен кривым, показанным на рис. 6.12.

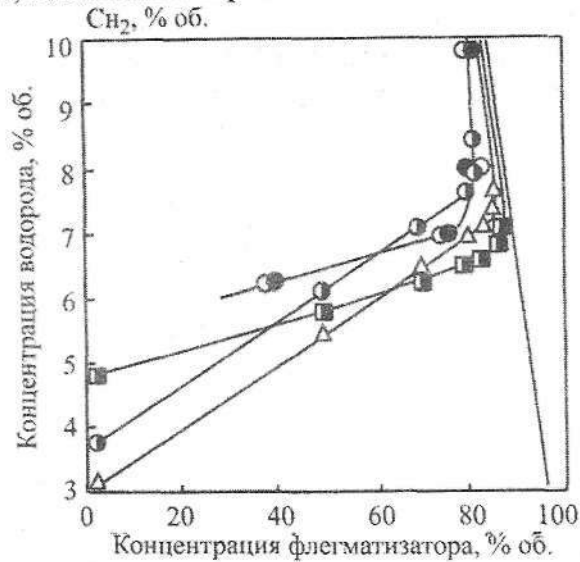


Рис. 6.14. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях вида водород – кислород – водяной пар при различных начальных давлениях и температуре T_0 520 К: \triangle – $P_0 = 0,1$ мПа; \circ – $P_0 = 0,6$ мПа; \blacksquare – $P_0 = 2,0$ мПа; \bullet – $P_0 = 4,0$ мПа

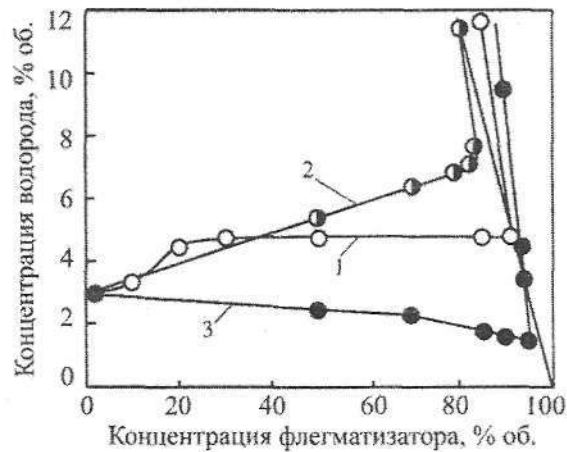


Рис. 6.15. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях водород – кислород – инертный разбавитель при начальном давлении 0,1 мПа и температуре 523 К: \circ – разбавитель гелий; \bullet – разбавитель аргон; \circ – разбавитель водяной пар

6.6. Давление взрыва

При возникновении горения внутри замкнутого сосуда в нем происходит быстрый рост давления. Увеличение давления обусловлено повышением температуры реагирующей смеси и образованием продуктов сгорания. Развивающееся давление определяется составом горючей смеси (рис. 6.16): оно минимально для смесей предельного состава и максимально для смесей стехиометрического состава.

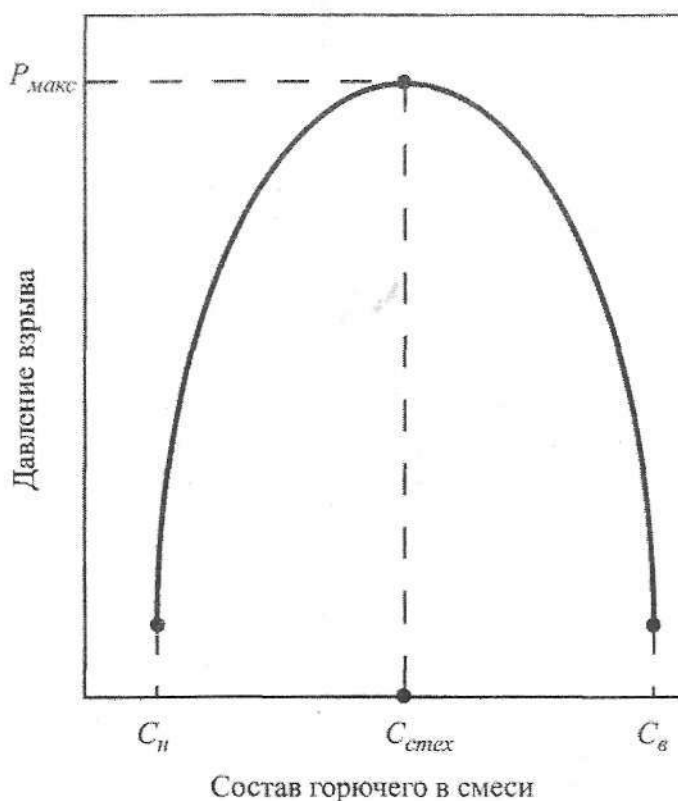


Рис. 6.16. Зависимость давления взрыва от состава горючей смеси

Наибольшее избыточное давление, возникающее при дефлаграционном сгорании газовоздушных смесей в замкнутом сосуде при начальном давлении смеси 101,3 кПа, называется максимальным давлением взрыва.

Метод определения максимального давления взрыва заключается в зажигании горючей газовой смеси заданного состава в объеме реакционного сосуда и регистрации избыточного развивающегося давления. Изменяя концентрацию горючего в смеси, находят максимальное значение давления взрыва $P_{\text{макс}}$.

Измерения проводят на установке, схема которой показана на *рис. 6.11*. Последовательно создавая в реакционном сосуде смеси различного состава, получают зависимость, вид которой представлен на *рис. 6.16*. Точку перегиба на графике принимают за максимальное давление взрыва исследуемого газа.

Величина $P_{\text{макс}}$ может быть вычислена по формуле:

$$P_{\text{макс}} = \frac{P_{\text{нач}} \cdot T_{\text{ад}} \sum m_{jk}}{T_{\text{н}} \sum m_{\text{ин}}}, \quad (6.22)$$

где $P_{\text{н}}$ – начальное давление, при котором находится исходная смесь, кПа; $T_{\text{ад}}$ – адиабатическая температура горения стехиометрической смеси горючего с воздухом при постоянном объеме, К; $\sum m_{jk}$ – сумма числа молей конечных продуктов горения; $T_{\text{н}}$ – температура исходной смеси, К; $\sum m_{\text{ин}}$ – сумма числа молей исходных газообразных веществ.

Если для горючего вещества неизвестна адиабатическая температура горения стехиометрической смеси, то ее вычисляют по формуле:

$$\sum m_{\text{ин}} (H_i^0 - RT^0) = \sum m_{jk} (H_j^1 - RT_{\text{ад}}), \quad (6.23)$$

где H_i^0 – абсолютная энтальпия горючего (кДж/моль), которую вычисляют по формуле:

$$H_i^0 = \Delta H_f^0 + m_C \cdot H_{C(\text{графит})}^0 + 0,5 (m_H H_{H_2}^0 + m_O H_{O_2}^0 + m_N H_{N_2}^0 + m_X H_{X_2}^0) + m_S H_S^0 + m_{Si} H_{Si}^0 + m_P H_P^0 \quad (6.24)$$

где ΔH_f^0 – стандартная теплота образования горючего вещества, кДж · Моль⁻¹; H_C^0 , $H_{H_2}^0$, $H_{O_2}^0$, $H_{N_2}^0$, H_S^0 , H_{Si}^0 , H_P^0 – абсолютная энтальпия простых веществ и продуктов их горения; $H_{X_2}^0$ – абсолютная энтальпия галогена, кДж · Моль⁻¹. Если в молекуле горючего вещества несколько галогенов, то выражение $m_X H_{X_2}^0$ необходимо заменить на

$(m_F H_{F_2}^0 + m_{Cl} H_{Cl_2}^0 + m_{Br} H_{Br}^0 + m_Y H_{Y_2}^0)$; R – универсальная газовая постоянная, Дж · Моль⁻¹ · К⁻¹; T^0 – начальная температура горючей смеси, К; $T_{ад}$ – адиабатическая температура горения, К; H_j^1 – абсолютная энтальпия продуктов горения.

Задача вычисления адиабатической температуры горения сводится к нахождению такой температуры, при которой выполняется равенство внутренних энергий исходных веществ и продуктов их горения.

Значение $\sum m_{jk}$ без учета степени диссоциации продуктов горения вычисляют по формуле:

$$\sum m_{jk} = 3,84 \beta + m_C + m_S + m_X + 0,5 (m_H + m_N - m_X) + 0,25 m_P, \quad (6.25)$$

где $m_C, m_S, m_X, m_H, m_N, m_P$ – число атомов углерода, серы, галоида, водорода, азота, фосфора в молекуле горючего вещества.

Значение $\sum m_{H_2}$ вычисляется по формуле:

$$\sum m_{H_2} = 1 + 4,84 \beta, \quad (6.26)$$

где β – стехиометрический коэффициент кислорода.

Величина максимального давления взрыва для многих горючих газов составляет 600–900 кПа (табл. 6.11).

Таблица 6.11

Значения максимального давления взрыва некоторых газов

Газ	$P_{\text{макс}}$, кПа	Газ	$P_{\text{макс}}$, кПа
Метан	706	Аммиак	588
Этан	675	Ацетилен	1009
Пропан	843	Водород	730
Бутан	843	Этилен	830

Технологическое оборудование и современные здания не рассчитаны на такое давление. Поэтому для предотвращения их разрушения при аварийных взрывах применяют методы разгерметизации* и ингибирования горения. Метод ингибирования заключается в добавлении к горючей

* Метод разгерметизации рассматривается в курсе «Взрывоустойчивость зданий».

смеси активных добавок, замедляющих, а затем и прекращающих процесс горения. При использовании метода ингибирования следует учитывать возможность увеличения P_{\max} при небольших добавках ингибитора.

В качестве примера рассмотрим влияние ингибитора (перфторциклобутана) на величину максимального давления взрыва метано-воздушных и водородо-воздушных смесей. Характер зависимости приведен на рис. 6.17 и 6.18.

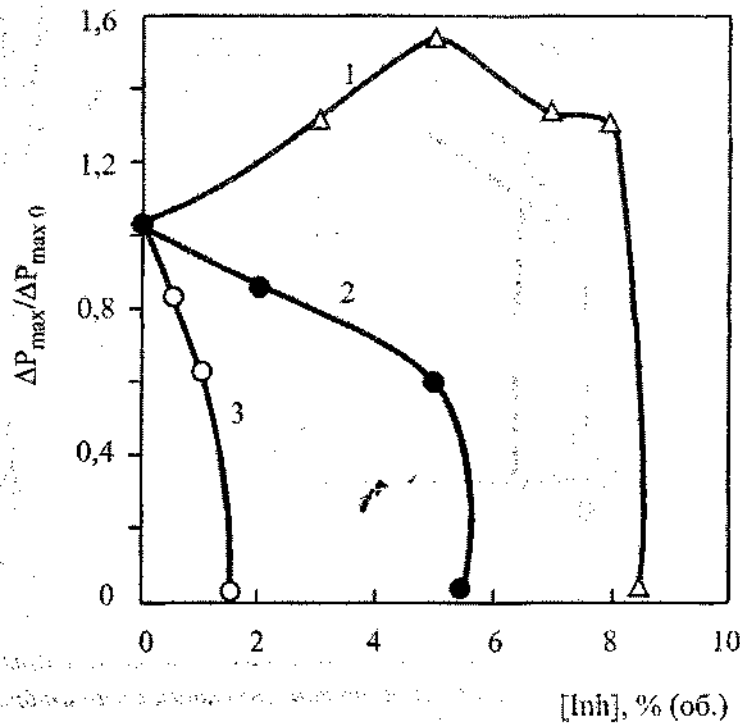


Рис. 6.17. Зависимость максимального давления взрыва метано-воздушных смесей от концентрации ингибитора:
 1 – концентрация метана 5,5 % об.; 2 – концентрация метана 10,0 % об.; 3 – концентрация метана 12,0 % об.

Данные представлены в безразмерном виде путем нормирования на максимальное давление взрыва газовоздушных смесей без добавок. Размерные нормировочные константы $\Delta P_{\max, 0}$ составляют:

для смесей CH_4 – воздух – $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ – $\Delta P_{\text{макс.о}} = 300, 600, 600$ кПа при содержании CH_4 в смеси с воздухом 5,5, 10,0 и 12,0 % об. соответственно;
для смесей CH_4 – воздух – $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ – $\Delta P_{\text{макс.о}} = 290, 460, 520$ кПа при содержании H_2 в смеси с воздухом 10,0, 20,0 и 50,0 % об. соответственно.

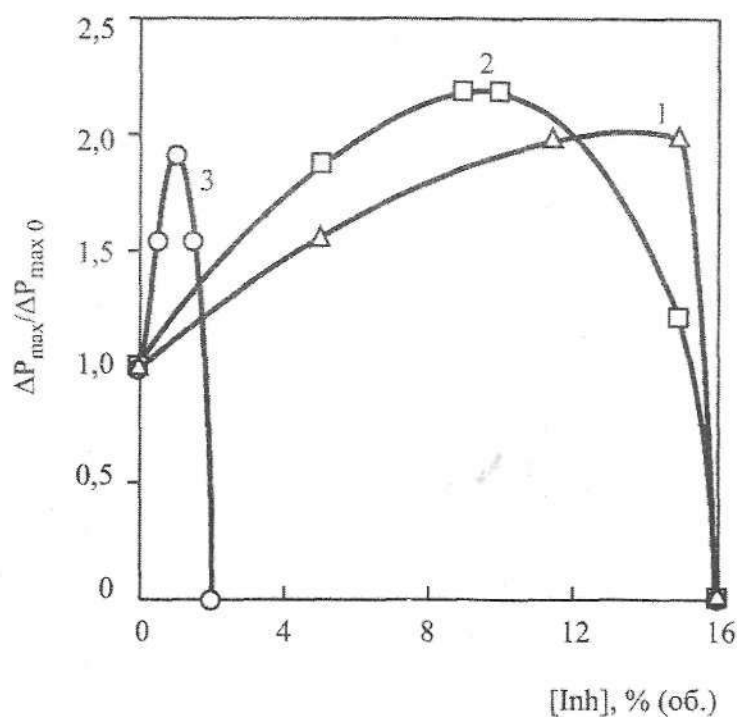


Рис. 6.18. Зависимость максимального давления взрыва водородо-воздушных смесей от концентрации ингибитора:
1 – концентрация водорода 10,0 % об.; 2 – концентрация водорода 20,0 % об.; 3 – концентрация водорода 50,0 % об.

Увеличение $P_{\text{макс}}$ при небольших добавках ингибитора объясняется участием ингибитора в горении газозвушных смесей. При увеличении концентрации ингибитора наблюдается эффективное подавление пламени.

Глава 7.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Процессы горения жидкостей протекают в газовой фазе. Для того, чтобы началось горение жидкости, необходимо образование над ее поверхностью концентрации паров, достаточных для начала горения.

Количество паров над поверхностью жидкости определяется температурой жидкости. В соответствии с закономерностями испарения каждой температуре жидкости соответствует определенная концентрация ее паров.

Поскольку горение жидкостей определяется состоянием паровой фазы, рассмотрим условия ее образования, т.е. процесс испарения. Представим жидкость, находящуюся в открытом сосуде (рис. 7.1, а).

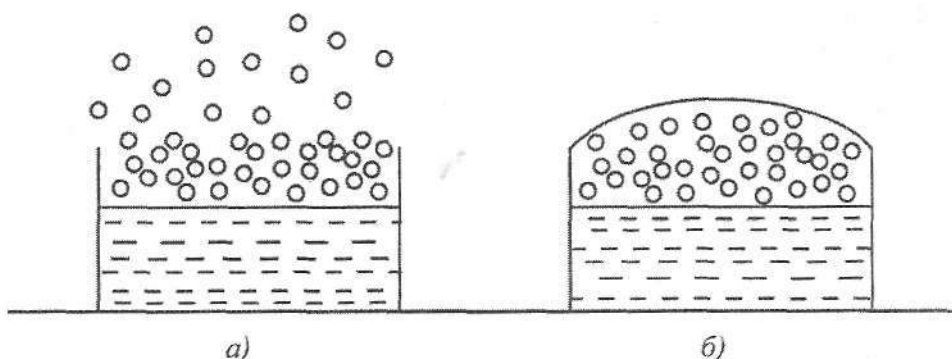


Рис. 7.1. Схема испарения жидкостей

Молекулы жидкости находятся в непрерывном движении. Каждая из молекул движется беспорядочно во всех направлениях. При этом молекулы, находящиеся в поверхностном слое жидкости, испытывают большее притяжение со стороны молекул, находящихся во внутренних слоях, чем со стороны молекул воздуха вследствие значительно меньшей концентрации последних. Поэтому при движении в направлении к поверхности жидкости скорость молекул будет снижаться вследствие расходования кинетической энергии на преодоление сил притяжения со стороны молекул, находящихся во внутренних слоях жидкости.

Количество энергии, необходимое для преодоления этих сил, т.е. для отрыва молекулы от поверхности жидкости и перехода ее в газовую фазу, при нормальной температуре примерно в 10 раз превосходит среднюю кинетическую энергию, которой молекулы обладают в этих условиях. Поэтому основное количество молекул не может преодолеть эти силы и только молекулы, обладающие в данный момент энергией, существенно превосходящей среднюю для данной температуры, способны совершить переход из жидкой в газовую фазу. Их число составляет незначительную долю от общего количества молекул, находящихся в жидкости.

Если жидкость находится в закрытом сосуде (рис. 7.1, б), то испарившиеся молекулы накапливаются в газовой фазе. Увеличение концентрации молекул в газовой фазе сопровождается процессом их перехода в жидкость. При каждой температуре жидкости устанавливается равенство между скоростями выхода молекул из жидкой фазы в газовую и переходом их из газовой фазы в жидкость. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным паром. Состоянию равновесия соответствует определенная для данной температуры концентрация пара. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется *давлением насыщенного пара*. Давление насыщенного пара P_i данной жидкости при неизменной температуре является величиной постоянной и неизменной для нее. Концентрация насыщенного пара C над поверхностью жидкости связана с его давлением соотношением:

$$C = \frac{P_i \cdot 100}{760}, \quad (7.1)$$

Величина давления насыщенного пара определяется температурой жидкости: с ростом температуры давление насыщенного пара увеличивается. Это обусловлено ростом кинетической энергии молекул жидкости с повышением температуры. При этом все большая доля молекул оказывается обладающей энергией, достаточной для перехода в пар. Приведенные рассуждения подтверждаются экспериментом.

Переход вещества из жидкого состояния в парообразное называется *парообразованием*. Различают две формы этого процесса: испарение и кипение. При испарении парообразование происходит со свободной поверхности жидкости. При кипении парообразование происходит не только с поверхности, но и внутри жидкости путем образования пузырьков пара во всем объеме жидкости и выделения их. Испарение наблюдается при лю-

бой температуре жидкости. Кипение происходит только при температуре, при которой давление насыщенного пара достигнет величины внешнего (атмосферного) давления.

Поскольку процессы воспламенения и горения жидкостей протекают в газовой фазе, состав которой определяется температурой жидкости, в качестве характеристик горения приняты следующие показатели*:

- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения;
- температурные пределы распространения пламени;
- скорость выгорания.

Если жидкость относится к легковоспламеняющимся**, то дополнительными показателями пожаровзрывоопасности являются:

- минимальная энергия зажигания;
- концентрационные пределы распространения пламени;
- флегматизирующие концентрации инертных разбавителей;
- максимальное давление взрыва;
- скорость нарастания давления при взрыве.

Эти дополнительные показатели измеряются по тем же методикам, что и соответствующие показатели для газов.

Рассмотрим показатели, характеризующие пожарную опасность жидкостей.

7.1. Температура вспышки

Температурой вспышки называется наименьшая температура горючей жидкости, при которой в условиях специальных испытаний над ее поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания.

Температуру вспышки измеряют в приборах закрытого и открытого типов.

В приборе закрытого типа (рис. 7.2) реакционным сосудом является металлический тигель диаметром 51 мм и высотой 56 мм. Внутри тигля на

* В пожарно-технической литературе эти характеристики называются показателями пожаровзрывоопасности.

** Легковоспламеняющимися называются горючие жидкости, температура вспышки которых не превышает 61 °С.

расстоянии 22 мм от верха имеется кольцевой уступ, определяющий уровень заливаемой в тигель жидкости. Сверху тигель закрывается крышкой, на которой расположены: зажигающее устройство, заслонка с поворотным устройством и мешалка для перемешивания жидкости в процессе испытания. В крышке имеется отверстие для размещения термометра.

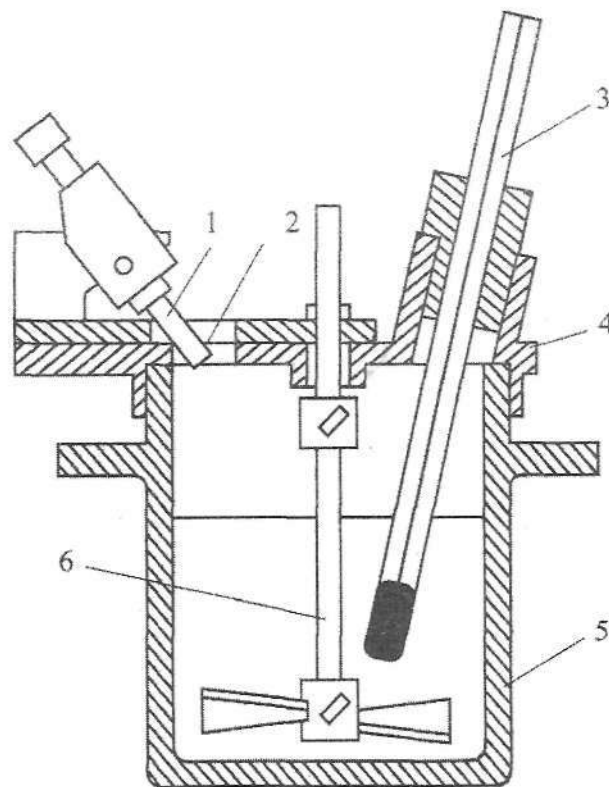


Рис. 7.2. Прибор закрытого типа для измерения температуры вспышки
1 – зажигающее устройство; 2 – заслонка; 3 – термометр; 4 – крышка;
5 – тигель; 6 – мешалка

Измерение температуры вспышки проводят следующим образом. В чистый тигель до кольцевого уступа заливают испытуемую жидкость, включают нагрев и устанавливают скорость нагрева 1-1,5 град/мин. для жидкостей с температурой вспышки до 50 °С и 5-6 град/мин. – для жидкостей с температурой вспышки более 50 °С. Испытание начинают проводить при температуре, которая на 10-17 °С ниже предполагаемой темпера-

туры вспышки (10 °С для жидкостей с температурой вспышки до 50 °С и 17 °С – для остальных жидкостей).

Зажигают газовую горелку, расположенную на крышке тигля. Размер пламени горелки регулируют таким образом, чтобы его диаметр составлял 4-5 мм.

В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают, открывают заслонку на крышке тигля и на одну секунду опускают горелку внутрь тигля. Если вспышка паров не произошла, то снова включают мешалку и зажигание повторяют через один или два градуса до тех пор, пока не будет получена вспышка.

За температуру вспышки принимают температуру жидкости, при которой появляется ясно различимое пламя над поверхностью жидкости. Проводят три параллельных опыта с различными пробами жидкости и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое этих опытов.

Если при проведении опытов атмосферное давление отличается от 101,3 кПа более чем на 1,3 кПа, то в полученное значение температуры вспышки следует вводить поправку Δt , которую вычисляют по формуле:

$$\Delta t = \frac{101,3 - P_{\text{атм.}}}{3,3} \cdot 0,9, \quad (7.2)$$

где $P_{\text{атм.}}$ – атмосферное давление при приведении опытов, кПа. Вычисленную поправку следует прибавлять к измеренной величине температуры вспышки.

Схема прибора открытого типа показана на *рис. 7.3*. Прибор состоит из фарфорового тигля низкой формы, нагревательной ванны и штатива для крепления термометра. В комплект прибора входит также газовая горелка.

Перед проведением испытания жидкость наливают в тигель таким образом, чтобы ее уровень был ниже края тигля на 12 мм. Фарфоровый тигель с жидкостью помещают в нагревательную ванну. Термометр устанавливают таким образом, чтобы ртутный шарик находился на равном расстоянии от дна тигля и верхнего уровня залитого продукта.

При испытании жидкостей с предполагаемой температурой вспышки до 50 °С нагрев ведут со скоростью 1-2 град/мин, при испытании жидкостей с температурой вспышки выше 50 °С – со скоростью 3-5 град/мин.

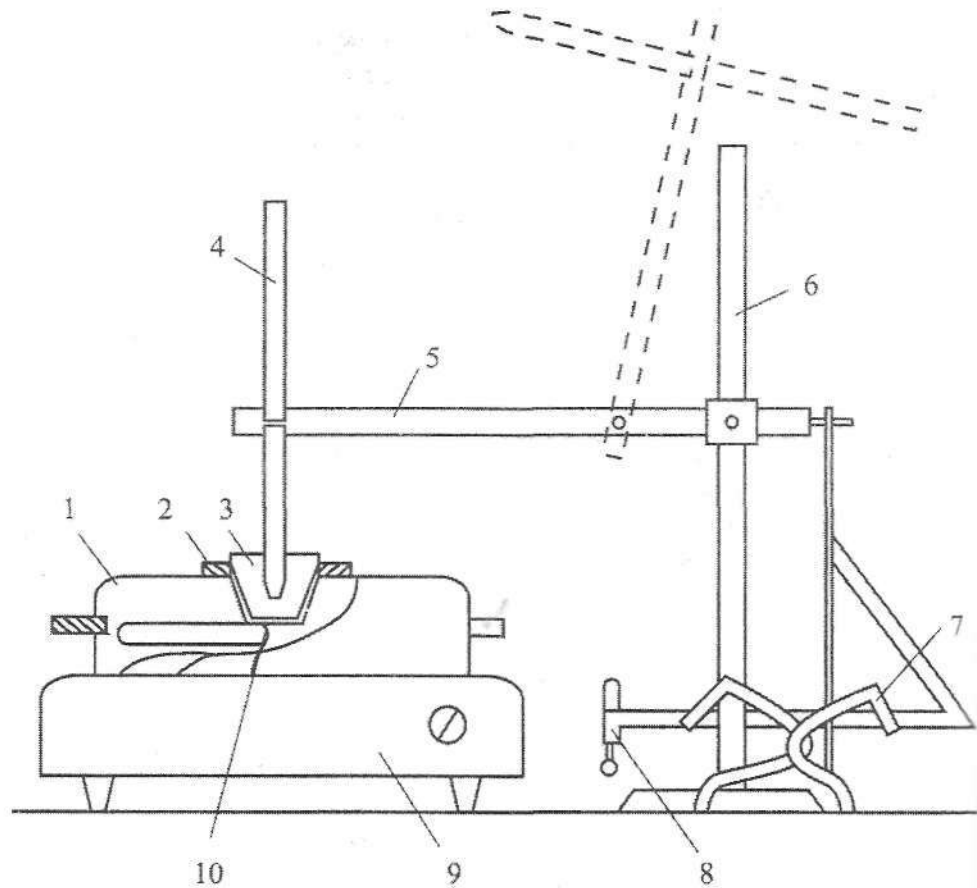


Рис. 7.3. Прибор открытого типа для измерения температуры вспышки
1 – нагревательная волна; 2 – кольцо из паронита; 3 – фарфорный тигель;
4 – термометр; 5 – держатель термометра; 6 – штатив;
7 – подставка для горелки; 8 – газовая горелка;
9 – нагревательное устройство; 10 – асбестовая прокладка

При температуре жидкости на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже предполагаемой температуры вспышки медленно проводят пламя газовой горелки над тиглем. Длина пламени должна составлять 4-5 мм. Такое испытание повторяют через один градус для жидкостей с температурой вспышки до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и через два градуса – для жидкостей, имеющих температуру вспышки выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

За температуру вспышки принимают температуру жидкости, при которой над ее поверхностью появляется пламя.

За величину температуры вспышки принимают среднее арифметическое трех параллельных измерений.

Значение температуры вспышки горючих жидкостей можно получить не только экспериментальным, но и расчетным путем.

Температура вспышки $t_{всп}$ веществ, молекулы которых содержат структурные группы, представленные в табл. 7.1, рассчитывается по формуле, °С:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659t_{кип} + \sum_{j=2}^q a_j l_j,$$

где $t_{кип}$ – температура кипения жидкости при 101 кПа, °С; l_j – число структурных групп j -го вида в молекуле; a_j – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1.

Значения коэффициентов a , формулы (7.3)

Структурная группа	a_j , °С	Структурная группа	a_j , °С
C – C	-2,03	C = O	11,66
C ≡ C	-0,28	C ≡ N	12,13
C – H	1,105	N – H	5,83
C – O	2,47	O – H	23,90
C = C	1,72	C – F	3,33
C – N	14,15	C – S	2,09
C – Cl	15,11	C = S	-11,91
C – Br	19,40	H – S	5,64
Si – H	11,00	P – O	3,27
Si – C	-4,84	P = O	9,64
Si – Cl	10,07		

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.3) составляет 10 °С.

Пример расчета $t_{всп}$ по формуле (7.3)

Условие. Рассчитать $t_{всп}$ толуола: $C_6H_5 - CH_3$; $t_{кип} = 110,6$ °С.

Решение. В молекуле толуола имеется шесть связей вида C ≡ C, одна связь C – C и восемь C – H. По табл. 7.1 находим:

$a_{c-c} = -0,28$; $a_{c-o} = -2,03$; $a_{c-n} = 1,105$.

Подставляя эти величины в формулу (7.3), получаем:

$$t_{всп} = -73,14 + 0,659 \cdot 110,6 + 6 \cdot (-0,28) + 1 \cdot (-2,03) + 8 \cdot (1,105) = 4,86 \text{ } ^\circ\text{C} \approx 5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Экспериментальное значение $t_{всп}$ толуола $7 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Для органических соединений, молекулы которых состоят их атомов С, Н, О и N, а также для галоидорганических и элементоорганических соединений, содержащих атомы S, Si, P и Cl, температура вспышки может быть рассчитана по формуле:

$$t_{всп} = C_0 + C_1 t_{кин} + C_2 \Delta H_{сз}, \quad (7.4)$$

где C_0 , C_1 , и C_2 , – константы, значения которых приведены в табл. 7.2; $\Delta H_{сз}$ – стандартная теплота сгорания вещества, кДж/моль.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.4) составляет $10 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Таблица 7.2.

	C_0	C_1	C_2
Соединения, состоящие из: атомов С, Н, О, N;	-45,5	0,83	-0,0082
атомов С, Н, О, N, Cl	-39,6	0,86	-0,0114
Соединения, содержащие атомы F, Br	-57,4	0,79	-0,0147
Элементоорганические соединения, содержащие атомы S, Si, P, Cl	-45,5	0,83	-0,0082

Пример расчета $t_{всп}$ по формуле (7.4)

Условие. Рассчитать температуру вспышки диэтиламина $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, имеющего $t_{кин} = 55,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $\Delta H_{сз} = 2820 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Используя данные табл. 7.2, получаем:

$$t_{всп} = -45,5 + 0,83 \cdot 55,2 - 0,0082 \cdot 2820 = -23,4.$$

Экспериментальное значение $t_{всп}$ диэтиламина – $26 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то температура вспышки, $^\circ\text{C}$, рассчитывается по формуле:

$$t_{всп} = \frac{280}{P_{всп} D_0 \beta} - 273, \quad (7.5)$$

где $P_{всп}$ – парциальное давление паров горючей жидкости при температуре вспышки, кПа; D_0 – коэффициент диффузии пара в воздух, см²/с; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.5) составляет 10 °С.

Наиболее точно величина $t_{всп}$ рассчитывается по линейной зависимости температуру вспышки от температуры кипения, выполняющейся в пределах отдельных классов химических соединений:

$$t_{всп} = a + bt_{кип}. \quad (7.6)$$

Значения коэффициентов a и b для различных классов органических веществ приведены в табл. 4.3.

Средняя квадратическая погрешность при расчете по формуле (7.6) составляет 4 °С.

Таблица 7.3.

Значения коэффициентов a и b формулы (7.6)

Класс веществ	a	b
Алканы	-73,22	0,693
Спирты	-41,69	0,652
Алкиланилины	-21,94	0,533
Карбоновые кислоты	-43,57	0,708
Алкилфенолы	-38,42	0,623
Ароматические углеводороды	-67,83	0,665
Альдегиды	-74,76	0,813
Бромалканы	-49,56	0,665
Кетоны	-52,69	0,643
Хлоралканы	-55,70	0,631

Температура вспышки смесей горючих жидкостей $t_{всп см}$, °С, рассчитывается по формуле:

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{всп i}}{R(t_{всп i} + 273)} + \frac{\Delta H_{всп i}}{R(t_{всп см} + 273)} \right] = 1,$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе; $\Delta H_{исп\ i}$ – мольная теплота испарения i -го компонента, кДж/моль; $t_{всп\ i}$ – температура вспышки i -го компонента, °С; R – универсальная газовая постоянная.

Величина $\Delta H_{исп\ i} / R$ может быть рассчитана по интерполяционной формуле:

$$\Delta H_{исп\ i} / R = 2918,6 + 19,6(t_{кип\ i} + 273),$$

где $t_{кип\ i}$ – температура кипения i -го компонента.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.7) составляет 10 °С.

Температура вспышки бинарных смесей жидкостей, принадлежащих к одному гомологическому ряду, рассчитывается по формуле:

$$t_{всп\ см} = t'_{всп\ см} + \Delta[x + (m-1)(x')^m],$$

где $t'_{всп}$ – температура вспышки легкокипящего компонента смеси, °С; Δ – гомологическая разность по температуре вспышки в рассматриваемом ряду, °С; x – массовая доля высококипящего компонента в жидкой фазе; m – разность между числом углеродных атомов компонентов смеси; x' – коэффициент, учитывающий нелинейный характер зависимости $t_{всп}$ от x : при $x \geq 0,5$ $x' = 2x - 1$; при $x < 0,5$ $x' = 0$.

Средняя квадратическая погрешность расчета, по формуле (7.9) составляет 2 °С.

7.2. Температура воспламенения

Для определения температуры воспламенения нагревают заданную массу вещества, периодически зажигая выделяющиеся пары и визуально оценивая результаты зажигания. Измерение температуры воспламенения производят в приборе, схема которого показана на *рис. 7.3*. При этом образец для испытания подготавливают так же, как и при измерении температуры вспышки.

Вначале определяют ориентировочную температуру воспламенения. Для этого нагревают образец исследуемого вещества со скоростью 5-6 град/мин. Через каждые 5 °С повышения температуры воспламенения проводят испытание на воспламенение. Для этого пламя горелки перемещают от одной стороны тигля до другой в течении 1,5 с на расстоянии 14 мм от поверхности жидкости. Если пары исследуемого вещества воспла-

меняются и продолжают гореть не менее 5 с, то нагрев прекращают, и показание термометра в момент появления пламени принимают за температуру воспламенения. Если воспламенение паров не происходит или время самостоятельного горения после воспламенения составляет менее 5 с, то нагревание образца продолжают, периодически перемещая пламя горелки над тиглем, т.е. повторяют испытание на воспламенение.

Определив ориентировочную температуру воспламенения, проводят серию основных испытаний на трех образцах исследуемого вещества. За 10 °С до ориентировочной температуры воспламенения образец жидкости нагревают со скоростью 1 град/мин. для веществ с температурой воспламенения до 70 °С и 2 град/мин. для веществ с температурой воспламенения более 70 °С.

Зажигание пламенем газовой горелки проводят при повышении температуры на каждый 1 °С для жидкостей с температурой воспламенения до 70 °С и на каждые 2 °С – для веществ с температурой воспламенения более 70 °С.

За температуру воспламенения в каждом опыте принимают наименьшую ее температуру, при которой образующиеся над поверхностью пары воспламеняются при поднесении пламени газовой горелки и продолжают гореть в течение не менее 5 с после его удаления. За температуру воспламенения исследуемой жидкости принимают среднее арифметическое трех определений серии основных испытаний.

Температура воспламенения $t_{\text{воспл.}}$ (°С) может быть получена расчетным методом.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры, то для расчета температуры воспламенения веществ, молекулы которых состоят из атомов С, Н, О и N, может быть использована формула:

$$t_{\text{воспл.}} = \frac{453}{P_{\text{воспл.}} \cdot D_a \cdot \beta} \quad (7.10.)$$

Средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (7.10.) составляет 6 °С.

Температура воспламенения веществ, в молекулах которых содержатся структурные группы, представленные в табл. 7.4, рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{воспл.}} = -47,79 + 0,882 \cdot t_{\text{кин.}} + \sum_{j=2}^g a_j \cdot I_j \quad (7.11.)$$

Средняя квадратичная погрешность расчета по формуле (7.11.) составляет 5 °С.

Таблица 7.4.

Значение коэффициентов a_j в формуле (7.11.)

Структурная группа	a_j	Структурная группа	a_j
C – C	0,027	C = O	-0,826
C – H	-2,118	N – H	-0,261
C – O	-0,111	O – H	8,216
C = C	-8,980	C ≡ C	-2,069
C – N	-5,876		

7.3. Температура самовоспламенения

Для определения температуры самовоспламенения в нагретый сосуд вводят заданную массу исследуемой жидкости и визуально оценивают результаты испытания. Варьируя температуру, находят минимальную температуру стенки сосуда, при которой наблюдается самовоспламенение.

Измерение температуры самовоспламенения жидкостей производят на установке, схема которой показана на *рис. 7.4.*

Основными частями этой установки являются: микро-ЭВМ (6) с блоком питания (10) и видеоустройством цветного изображения (5); воздушный термостат (7); два блока пульта управления (1) и (11); термостат холодных спаев термопар (2); насос-дозатор (9); сумматор жидкостной (8); стойка (4) и кнопка дистанционного управления таймером.

В воздушном термостате размещен реакционный сосуд – коническая колба емкостью 200 мл из кварцевого стекла (*рис. 7.5.*)

Установка СТС-3А позволяет измерять температуру самовоспламенения жидкостей в автоматическом режиме.

Определение температуры самовоспламенения состоит из серии предварительных и основных испытаний. В предварительных испытаниях определяют наиболее легковоспламеняющееся количество вещества, вводимого в реакционный сосуд. В серии основных испытаний находят наименьшую температуру стенки реакционного сосуда, при которой наблюдается самовоспламенение.

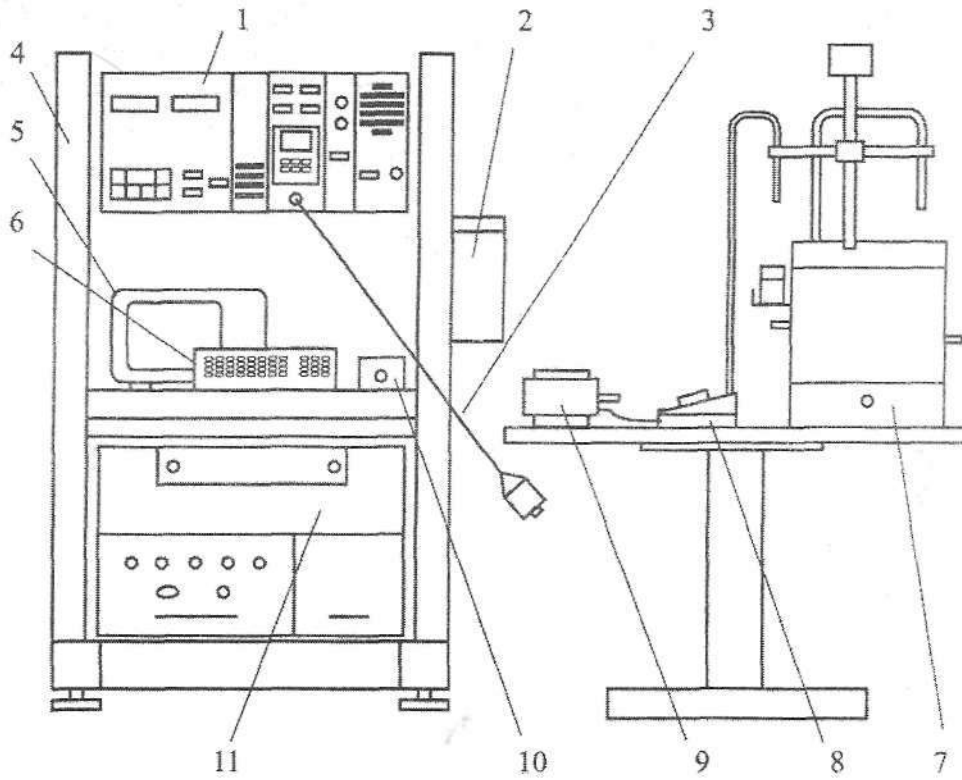


Рис. 7.4. Схема установки-автомата СТС-3А для измерения температуры самовоспламенения жидкостей

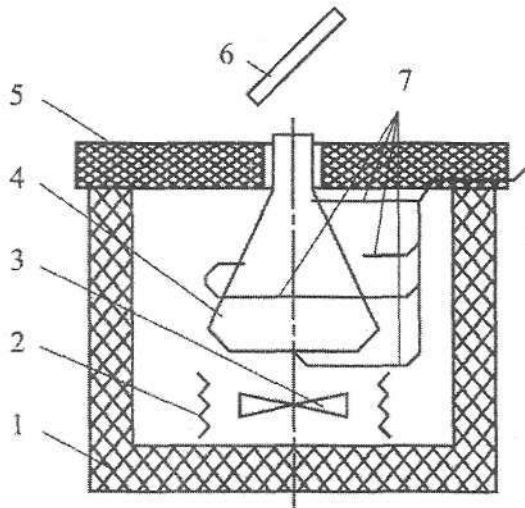
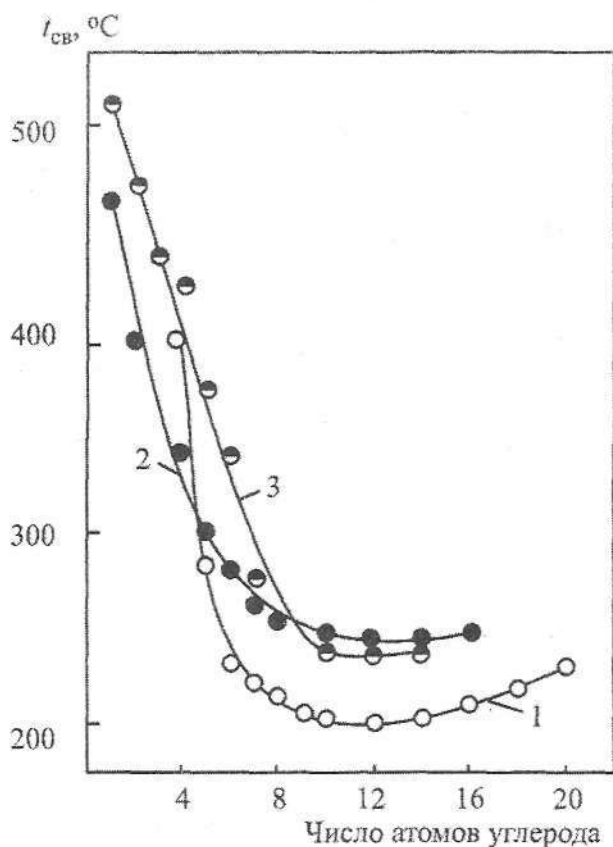


Рис. 7.5. Размещение реакционного сосуда в воздушном термостате
 (1) – корпус термостата;
 (2) – электрическая спираль нагревателя; (3) – крыльчатка вентилятора; (4) – реакционный сосуд; (5) – крышка термостата; (6) – зеркало; (7) – термопары

ние наиболее легко самовоспламеняющегося количества жидкости. Температуру самовоспламенения находят для шести-восьми проб исследуемого вещества, различающихся на 0,05-2,0 см³, и строят график зависимости температуры самовоспламенения от величины навески жидкости, вводимой в сосуд.

Основные испытания проводят при температуре на 5 °С ниже минимальной температуры самовоспламенения, полученной в серии предварительных испытаний. За температуру самовоспламенения принимают среднее арифметическое двух температур, различающихся на 5 °С, при одной из которых наблюдается самовоспламенение, а при другой самовоспламенения не происходит.



Методы расчета температуры самовоспламенения изложены в главе 5. Для ориентировочной оценки величины $t_{св}$ можно воспользоваться закономерностями изменения этого показателя в гомологических рядах органических соединений. В качестве иллюстрации этой зависимости на рис. 7.6. приведены данные для гомологических рядов n-алканов, n-спиртов и карбоновых кислот. Зависимость имеет минимум в районе C₁₀-C₁₂, который характерен для большинства гомологических рядов органических соединений.

Рис. 7.6. Зависимость температуры самовоспламенения от числа атомов углерода в молекуле n-алканов (○), n-спиртов (●) и карбоновых кислот (◐)

7.4. Температурные пределы распространения пламени

Температурные пределы распространения пламени* – это температуры жидкости, при которых ее насыщенные пары образуют в воздухе концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) и верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени.

Взаимосвязь температурных и концентрационных пределов распространения пламени иллюстрируется *рис. 7.7.* на котором показана зависимость давления насыщенных паров жидкости от температуры.

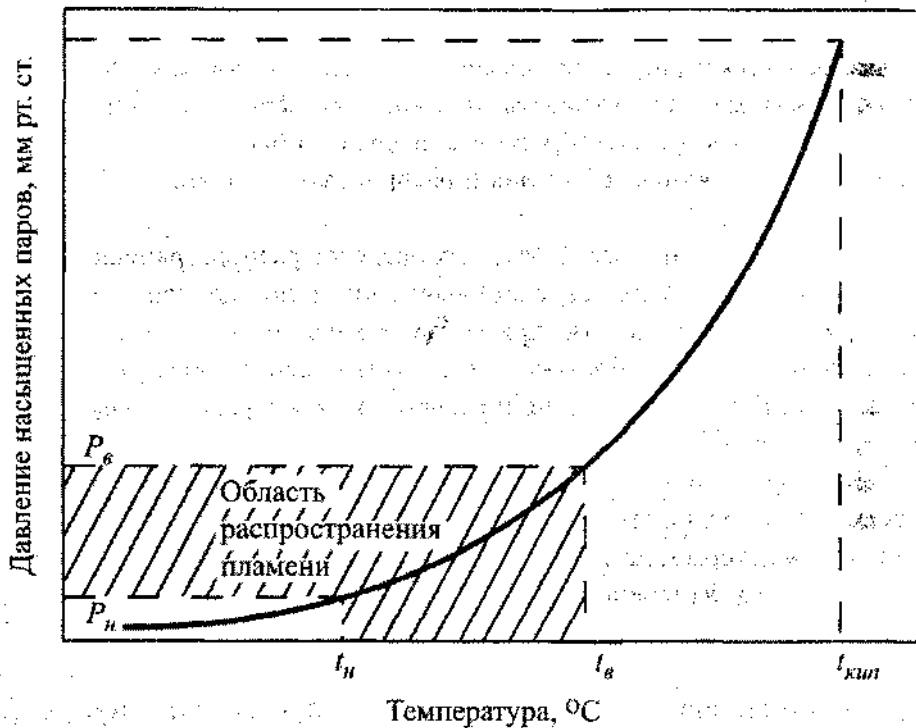


Рис. 7.7. Взаимосвязь температурных и концентрационных пределов распространения пламени

* Температурные пределы распространения пламени часто называют температурными пределами воспламенения.

Температурные пределы распространения пламени связаны с концентрационным соотношением.

$$P_i = C_{пред} \cdot \frac{760}{100}, \quad (7.12.)$$

где P_i – давление насыщенного пара, соответствующее концентрационному пределу $C_{пред}$.

Этим соотношением можно пользоваться для перерасчета температурных пределов из концентрационных (и наоборот). В формуле величина P_i приведена в мм рт. ст., поскольку в большинстве отечественных справочников давление насыщенных паров жидкостей приведено именно в этих единицах.

Для определения температурных пределов распространения пламени (далее – температурных пределов) находят минимальную и максимальную температуры жидкости, при которых пары, находящиеся в равновесии с жидкой фазой, образуют с воздухом смеси, способные воспламеняться от источника зажигания и распространять пламя в объеме реакционного сосуда.

Для определения температурных пределов распространения пламени (далее – температурных пределов) выявляют минимальную и максимальную температуры жидкости, при которых пары, находящиеся в равновесии с жидкой фазой, образуют с воздухом смесь, способную воспламеняться от источника зажигания и распространять пламя в объеме реакционного сосуда.

Прибор для измерения температурных пределов (рис. 7.8.) состоит из трехгорлого стеклянного цилиндрического сосуда высотой 125 мм и диаметром 65 мм, термостата, измерительной системы и источника зажигания.

Методика измерения температурных пределов заключается в следующем. В реакционный сосуд помещают 70 см исследуемой жидкости. В одну из горловин сосуда устанавливают источник зажигания, в другую – двухзонную термопару (для измерения температур жидкости и пара). Третья горловина служит взрыворазрядником. Затем сосуд помещают в термостат. Для определения нижнего (верхнего) температурного предела исследуемую жидкость нагревают или охлаждают до температуры на 10 °С ниже (выше) предполагаемого значения нижнего (верхнего) предела. При заданной температуре сосуд термостатируют в течение 12 мин для установления равновесия между жидкой и паровой фазами, разность температур между

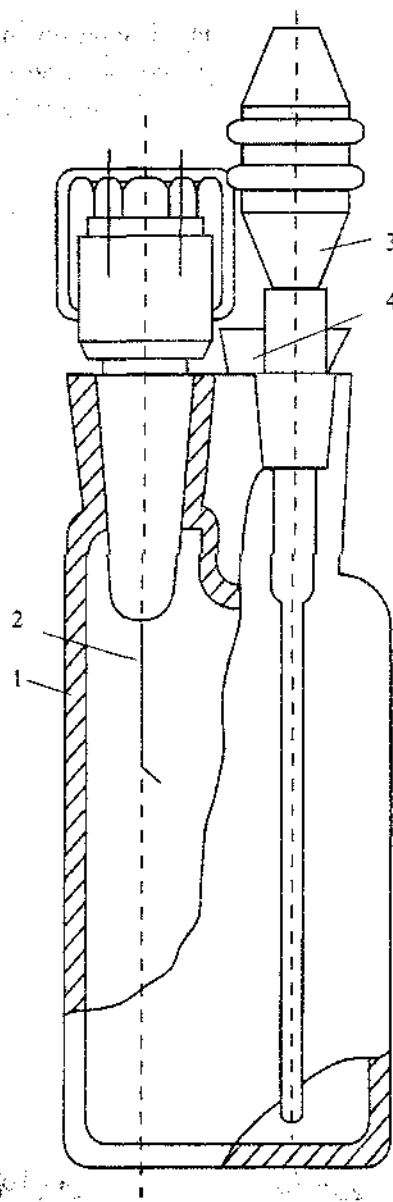


Рис. 7.8. Прибор для измерения температурных пределов распространения пламени.
 1 – реакционный сосуд;
 2 – электроды искрового зажигания;
 3 – двухзонная термопара;
 4 – взрыворазрядная горловина

которыми не должна превышать $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. После завершения термостатирования проводят испытание на воспламенение. Для этого включают источник зажигания на 1-2 с. Если возникшее пламя распространится по всему объему паровоздушного пространства или вертикально вверх до горловины сосуда, то результат испытания принимают за воспламенение. За отказ принимают вспышку или горение на источнике зажигания, или выброс пробки без видимого пламени.

В случае воспламенения температуру исследуемой жидкости уменьшают на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при определении нижнего предела и увеличивают на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при определении верхнего предела. При получении отказа температуру исследуемой жидкости увеличивают на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при определении нижнего предела и уменьшают на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при определении верхнего предела.

Изменяя температуру исследуемой жидкости, находят два таких значения температуры с разностью не более $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, при одном из которых происходит воспламенение, а при другом – отказ.

Для веществ, пары которых не воспламеняются от искрового источника зажигания, проводят испытания со спиральным источником зажигания. Питание к спиральному источнику зажигания подают с таким расчетом, чтобы спираль накалялась до $1000\text{-}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ за время не более 4 с.

За температурный предел распространения пламени принимают среднее арифметическое не менее трех пар определений на воспламенение и отказ, полученных на трех образцах вещества.

Если при проведении опыта атмосферное давление отличается от 101,3 кПа, то полученное в эксперименте значение температурного предела приводят к температуре при нормальном атмосферном давлении по формуле:

$$t_{исп} = \frac{B}{B + \lg p_0} - C_A, \quad (7.13)$$

где $t_{исп}$ — температура испытания, °С; p_0 — атмосферное давление при $t_{исп}$, кПа; B , константы уравнения Антуана для исследуемой жидкости.

Для жидкостей с неизвестными константами B и C_A в уравнении Антуана значение температуры с поправкой на атмосферное давление рассчитывают по формуле:

$$t = t_{исп} + 9 \cdot 10^{-4} (101,3 - p_0) \cdot (273 + t_{исп}), \quad (7.14)$$

в которой $9 \cdot 10^{-4}$ — размерный коэффициент, кПа⁻¹.

Расчет температурных пределов может производиться по следующим методам.

Если известна зависимость давления насыщенных паров жидкости от температуры, то величина нижнего или верхнего температурного предела распространения пламени t_n (°С) может быть вычислена с использованием соответствующего значения концентрационного предела распространения пламени (φ_n) по формуле:

$$t_n = \frac{B}{A - \lg(\varphi_n \cdot P_0 / 100)} - C_A, \quad (7.15)$$

где A , B , C_A — константы уравнения Антуана, выражающего зависимость давления насыщенных паров жидкостей.

Для веществ, молекулы которых включают структурные группы, представленные в табл. 7.5, температурные пределы рассчитываются по формулам:


$$t_u = -62,5 + 0,655 t_{кин.} + \sum_{j=2}^n a_j l_j; \quad (7.16)$$

$$t_s = -41,4 + 0,723 t_{кин.} + \sum_{j=2}^n a_j l_j; \quad (7.17)$$

где l_j — число связей и структурных групп вида a_j в молекуле. Значения коэффициентов a_j — приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5.

Величины коэффициентов a_j – в формулах (7.16) и (7.17)

Связь и структурная группа	a_j		Связь и структурная группа	a_j	
	t_n	t_a		t_n	t_a
C – H	-0,009	0,570		-4,40	-4,40
C – C	-0,909	-1,158	C – N	-2,14	0,0967
C – O	0,110	1,267	N – H	6,53	6,152
O – H	19,75	17,80	C = C	-2,66	-4,64
C = O	5,75	5,86			

Среднее квадратическое отклонение расчетных данных по формулам (7.16) и (7.17) от экспериментальных составляет 8 град.

Более точные результаты расчета температурных пределов достигаются при использовании линейной взаимосвязи этих величин с температурой кипения, которая наблюдается в пределах отдельных классов химических соединений. Подобные зависимости иллюстрируются *рис. 7.9* и *7.10*.

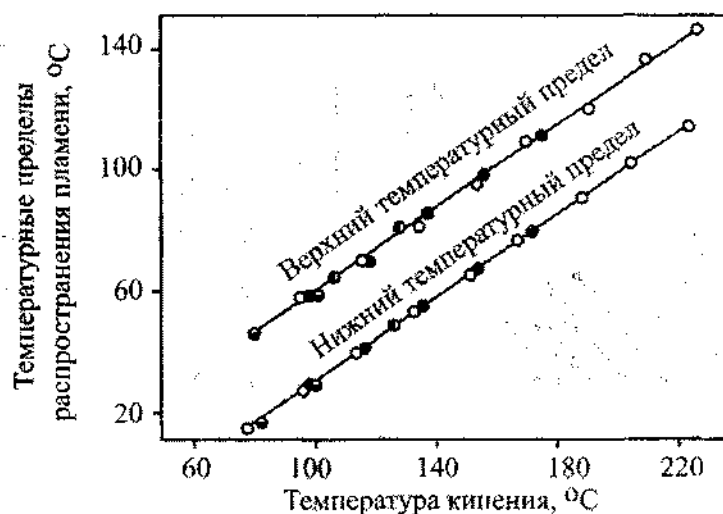


Рис. 7.9. Взаимосвязь температурных пределов распространения пламени спиртов норм- и изоэстроения с температурой кипения: ● – первичные спирты; ○ – вторичные спирты; ◐ – третичные спирты; ◊ – спирты изоэстроения

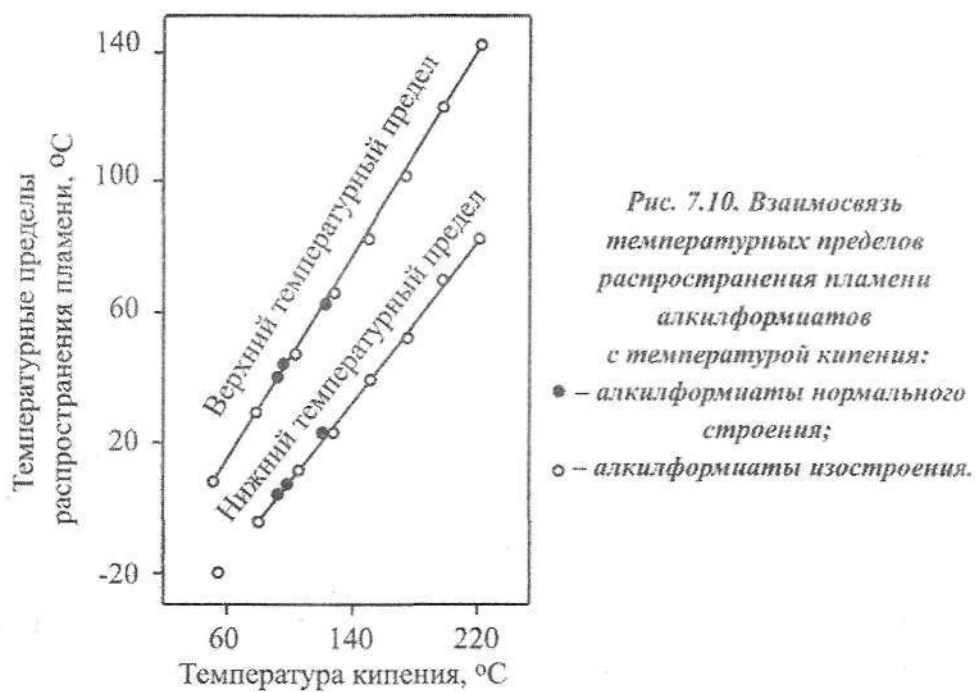


Рис. 7.10. Взаимосвязь температурных пределов распространения пламени алкилформиатов с температурой кипения: ● — алкилформиаты нормального строения; ○ — алкилформиаты изостроения.

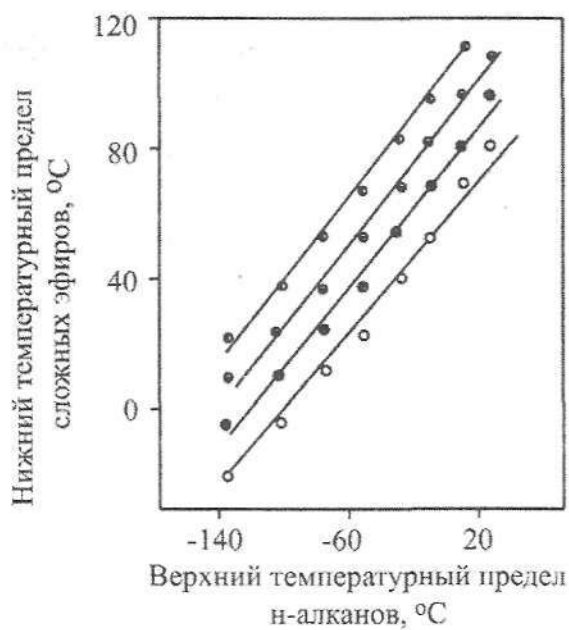


Рис. 7.11. Взаимосвязь нижних температурных пределов сложных эфиров карбоновых кислот и n-алканов

Эта взаимосвязь выражается формулой:

$$t_n = k \cdot t_{кип} - l, \quad (7.18)$$

где $t_{кип}$ — температура кипения, °C; k , l — коэффициенты, постоянные в пределах отдельных классов химических соединений. Значения коэффициентов приведены в табл. 7.6.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.18) не превышает 6 град.

Одинаковый характер изменения температурных пределов в гомологических рядах органических соединений позволяет применить для их вычисления метод сравнительного расчета, иллюстрируемый рис. 7.11.

Таблица 7.6.

Значения коэффициентов k и l в формуле (7.18)

Класс соединений	Температурный предел	k	l	Класс соединений	Температурный предел	k	l
Алканы	нижний	0,69	74	Алкилпропионаты	нижний	0,71	65
	верхний	0,79	51		верхний	0,86	46
Спирты	нижний	0,61	38	Алкилбутираты	нижний	0,72	69
	верхний	0,69	15		верхний	0,86	47
Алкиламины (первичные)	нижний	0,50	55	Алкилхлориды	нижний	0,71	64
	верхний	0,79	38		верхний	0,81	42
Алкилпформаты	нижний	0,62	57	Алкилбромиды	нижний	0,58	47
	верхний	0,79	38		верхний	0,67	40
Алкилацетаты	нижний	0,67	61	Алкилиодиды	нижний	0,81	78
	верхний	0,84	43				

Если принять в качестве ряда для сравнения гомологический ряд n -алканов, то взаимосвязь нижних и верхних пределов описывается линейными соотношениями:

$$t'_n = A_1 t_n^{алк} + B_1; \quad (7.19)$$

$$t'_g = A_2 t_g^{алк} + B_2, \quad (7.20)$$

где t'_n — нижний температурный предел гомологов в исследуемом ряду; t'_g — верхний предел; $t_n^{алк}$ и $t_g^{алк}$ — нижний и верхний температурные пределы

соответствующего алкана; A и B – постоянные для каждого гомологического ряда. Значения этих постоянных для некоторых гомологических рядов приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.4.
Значения постоянных в уравнениях (7.19) и (7.20)

Гомологический ряд	A_1	B_1	A_2	B_2
н-Спирты	0,533	73,4	0,537	93,7
н-Алкилформиаты	0,608	56,0	0,692	83,7
н-Акилацетаты	0,596	69,7	0,694	100,7
н-Акилпропионаты	0,614	84,5	0,662	1148
н-Акилбутираты	0,626	100,0	0,664	132,5
н-Акилхлориды	0,845	55,9	0,859	67,2
н-Акилбромиды	0,666	63,2	0,643	62,5
н-Акилиодиды	0,825	90,5	–	–

Среднее квадратическое отклонение рассчитанных по соотношениям (7.19) и (7.20) величин от экспериментальных данных составляет 2 град.

Ориентировочно величины нижних температурных пределов могут быть оценены по значениям температуры вспышки. При отсутствии в составе жидкости примесей, влияющих на t_n и $t_{есн}$ выполняется соотношение:

$$t_n = t_{есн} - C, \quad (7.21)$$

где C – константа, равная 2 °С, если для расчета используется значение $t_{есн}$ в закрытом тигле, и равная 8 °С, если для расчета используется значение $t_{есн}$ в открытом тигле.

Если известна зависимость давления насыщенных паров от температуры для каждого компонента смеси, то температурный предел распространения пламени для смеси $t_{n, см}$ рассчитывается по формуле:

$$\sum_{i=1}^k \gamma_i \cdot x_i \cdot 10^{\alpha_i} = 1, \quad (7.22)$$

где k – число компонентов смеси; γ_i – коэффициент активности i -го компонента, x_i – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе, $x_i = [B_i (Q_{см i} - Q_i)] / Q_{см i} \cdot Q_i = t_{n i} + C_{A i} \cdot Q_{см} = t_{n см} + C_{A i} \cdot B_i$, $C_{A i}$ – константы уравнения

Антуана для i -го компонента смеси; t_{ni} – температурный предел распространения пламени i -го компонента.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.22) составляет 10 град.

Если известна зависимость давления насыщенного пара от температуры хотя бы одного компонента смеси горючих жидкостей, то нижний температурный предел может быть рассчитан по формуле:

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{исп\ i}}{R(t_{ni} + 273)} - \frac{\Delta H_{исп\ i}}{R(t_{n\ см} + 273)} \right] = 1, \quad (7.23)$$

где $\Delta H_{исп\ i}$ – мольная теплота испарения i -го компонента смеси, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; t_{ni} – нижний температурный предел распространения пламени i -го компонента смеси, °С.

Величина $\Delta H_{исп\ i} / R$ может быть вычислена по интерполяционной формуле:

$$\Delta H_{исп\ i} / R = -2918,6 + 19,6(t_{кип\ i} + 273), \quad (7.24)$$

где $t_{кип\ i}$ – температура кипения i -го компонента, °С.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.23) составляет 10 град.

Для вычисления нижнего температурного предела взаиморастворимых горючих и негорючих жидкостей, если известны зависимости давления насыщенных паров каждого компонента от температуры, используется следующий метод.

Формула для вычисления $T_{n\ см}$ (°К) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \exp \left[\Delta H_{исп\ i} \left(\frac{1}{T_{ni}} - \frac{1}{T_{n\ см}} \right) \right] - \sum_{j=1}^k x_j \cdot \exp \left[\Delta H_{исп\ j} \left(\frac{1}{T_{nj}} - \frac{1}{T_{n\ см}} \right) \right] = 1, \quad (7.25)$$

где x_i и x_j – мольные доли i -го горючего j -го негорючего компонентов в жидкой фазе; $\Delta H_{исп\ i}$ и $\Delta H_{исп\ j}$ – мольные теплоты испарения i -го горючего j -го негорючего компонентов, кДж/моль; T_{ni} – нижний температурный предел распространения пламени i -го горючего компонента, К; T_{nj} – ус-

ловный нижний температурный предел распространения пламени j -го негорючего компонента, который рассчитывается по формуле:

$$T_{nj} = \frac{B_j}{A_j - \lg[P_0 / (\gamma - 1)]} - C_{Aj}, \quad (7.26)$$

в которой A_j , B_j и C_{Aj} – константы уравнения Антуана для данного негорючего компонента; P_0 – атмосферное давление, кПа; γ – параметр, характеризующий флегматизирующее или ингибирующее влияние негорючего компонента в паровой фазе. Значения параметра γ для ряда негорючих веществ приведены в табл. 7.8.

Средняя квадратическая погрешность расчета по формуле (7.26) составляет 10 град.

Таблица 7.8.

Значения γ для некоторых негорючих жидкостей

Жидкость	γ	Жидкость	γ
Вода	1,23	1,1,2-Трифтортрихлорэтан	5,60
Тетрахлорметан	4,80	1,2-Дибромтетрафторэтан	21,30

7.5. Скорость выгорания

Скорость выгорания – количество горючей жидкости, сгорающей в единицу времени с единицы площади.

Для определения скорости выгорания зажигают образец вещества в реакционном сосуде и фиксируют убыль массы образца за определенный промежуток времени.

Установка (рис. 7.12) включает в себя прибор СВ, представляющий собой два сообщающихся сосуда, выполненные из стекла. Один из них внутренним диаметром $10,0 \pm 0,2$ мм высотой 45 ± 2 мм и толщиной стенки $1,0 \pm 0,1$ мм служит горелкой, другой внутренним диаметром 50 ± 2 мм, высотой 60 ± 2 мм – резервуаром для исследуемой жидкости. Сосуды сообщаются через соединительную трубку длиной 25 ± 2 мм (размеры канала трубки 8×2 мм). Металлический противень длиной 125 ± 5 мм, шириной 75 ± 5 мм и высотой 35 ± 5 мм заполнен песком. В него устанавли-

вают прибор СВ при испытании. В установке использованы весы лабораторные электрические квадрантные с наибольшим пределом взвешивания 500 г; цена деления шкалы 100 мг. Металлический поддон диаметром 300 ± 10 мм установлен сверху на корпусе весов. По центру поддона имеется отверстие диаметром 150 ± 5 мм для чаши весов. По периметру поддона расположена сетка высотой 600 ± 10 мм, позволяющая работать в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. Кронштейн позволяет устанавливать противень с песком и прибором СВ на чашу весов. Нагревательный элемент имеет спираль сопротивлением $0,9 \pm 0,1$ Ом; подаваемое на спираль напряжение 12 ± 2 В, сила тока 11 ± 1 А. Лабораторный термометр может быть любого типа с пределом измерения от 0 до 200°C и ценой деления $0,5^\circ\text{C}$. Стеклопластиковая пластина служит для гашения пламени горелки после испытания.



В резервуар прибора СВ заливают исследуемую жидкость (60 ± 10 см) с таким расчетом, чтобы уровень жидкости в горелке был на $2,5 \pm 0,5$ мм ниже верхнего края горелки. Уровень контролируется шаблоном. На чашу ве-

сов, используя кронштейн, устанавливают противень с песком и прибором СВ. Между горелкой и резервуаром с исследуемой жидкостью ставят алюминиевый экран. В резервуар опускают термометр, закрепленный в штативе. Нагревают жидкость до температуры воспламенения и зажигают ее в горелке прибора СВ. Одновременно включают секундомер и регистрируют через каждую минуту изменение массы жидкости. Испытания продолжают не менее 15 мин, затем пламя тушат, накрыв горелку стеклянной пластинкой. Испытания повторяют пять раз на том же образце, доливая в резервуар жидкость до необходимого уровня.

Если после испытания жидкость изменила цвет или верхняя часть горелки покрылась копотью, то необходимо новый образец исследуемой жидкости залить в чистый прибор.

Скорость выгорания U_g рассчитывают по формуле, кг/(м² • мин):

$$U_g = Km/\tau, \quad (7.25)$$

где $K = 1273/d^2$ – постоянная прибора, м²; d – внутренний диаметр горелки, м; m – масса жидкости, сгоревшей к моменту времени τ , кг; τ – время горения жидкости, мин.

По полученным данным строят кривую зависимости скорости выгорания исследуемой жидкости от времени ее горения. За результат каждого испытания принимают максимальное значение скорости выгорания (рис. 7.13).

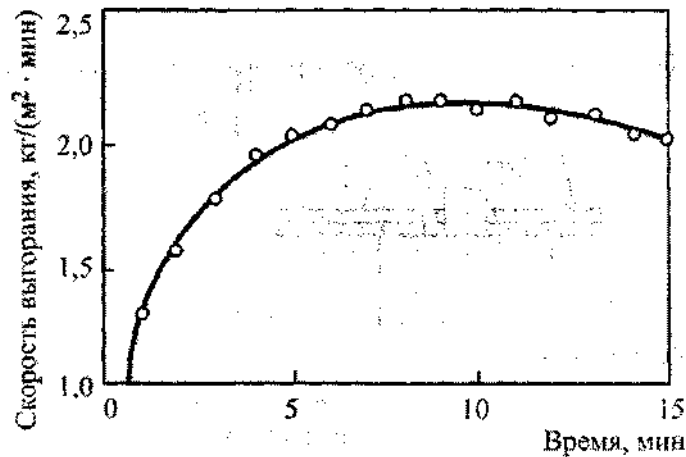


Рис. 7.13. Зависимость скорости выгорания жидкости от времени горения

За величину скорости выгорания исследуемой жидкости принимают среднее арифметическое максимальных значений скорости выгорания, полученных в пяти параллельных испытаниях. Линейную скорость выгорания U_0 рассчитываются по формуле, м/мин.

$$U_0 = U_s / \rho_{ж}$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³.

Скорость выгорания не является постоянной величиной, а зависит от ряда факторов: природы жидкости, диаметра резервуара, в котором происходит горение, режима горения (ламинарный или турбулентный), высоты слоя, условий теплообмена с внешней средой.

На практике пользуются величинами массовой скорости выгорания U_m (кг/м² · с) и линейной U_v (м/с). Они связаны соотношением

$$U_m = \rho_{ж} \cdot U_v, \quad (7.26.)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости (кг/м³).

Процесс выгорания жидкостей включает стадии прогрева и испарения, смешения паров с воздухом, воспламенения и сгорания горючей смеси. Наиболее медленными из этих процессов являются прогрев и испарение жидкости.

Для ориентировочного расчета скорости выгорания может быть использована формула:

$$U_v = \frac{0,001 \cdot \alpha \cdot (T_z - T_{кип.}) \cdot M}{\rho_{ж} \cdot [\Delta H_{исп} + C_p (T_{кип.} - T_o)]}, \quad (7.27.)$$

где α – коэффициент теплопередачи от пламени к жидкости, кал/м² · с · К; T_z – температура горения при постоянном давлении, К; $T_{кип.}$ – температура кипения, К; M – молекулярная масса; $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения, кал/моль; C_p – средняя теплоемкость жидкости в интервале температур от T_o до $T_{кип.}$, кал/моль, К; T_o – начальная температура жидкости, К.

Значения скорости выгорания некоторых жидкостей, полученные в резервуарах, диаметром больше 1,3 м, приведены в табл. 7.9.

Таблица 7.9.

Скорости выгорания жидкостей

Жидкость	$U_v \cdot 10^6$, м/с	Жидкость	$U_v \cdot 10^6$, м/с
Ацетон	55	Керосин	58-65
Бензол	92-97	Мазут	37
Диэтиловый эфир	83	Толуол	68-78
Изопентан	168	Хлорбензол	28-47
Изопропилбензол	60-73	Циклогексанол	42-45
Изопропиловый спирт	42-45	Этиловый спирт	33-42

Глава 8. ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ И АЭРОЗОЛЕЙ

Горючие пыли могут присутствовать в помещениях и внутри технологического оборудования во взвешенном состоянии (аэрозоли) и в виде пылевых отложений (аэрогели).

Для оценки пожарной опасности аэрозолей применяют следующие показатели:

- группу горючести;
- нижний концентрационный предел распространения пламени;
- минимальную энергию зажигания;
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода;
- минимальную флегматизирующую концентрацию флегматизатора;
- максимальное давление взрыва;
- скорость нарастания давления при взрыве.

Для аэрозолей, в отличие от газовых смесей, определяют только величину нижнего концентрационного предела распространения пламени. Значения верхнего предела достигают очень больших величин и разрабатывать мероприятия по обеспечению пожаровзрывобезопасности на основе значений верхнего концентрационного предела распространения пламени аэрогелей оказывается невозможным.

Горючесть аэрозолей оценивают по наличию нижнего концентрационного предела распространения пламени.

Пожарная опасность аэрогелей характеризуется следующими показателями:

- температурой воспламенения;
- температурой самовоспламенения;
- температурными условиями теплового самовозгорания.

8.1. Показатели пожаровзрывоопасности аэрозолей

Показатели пожаровзрывоопасности аэрозолей определяют на установке, схема которой показана на *рис. 8.1*.

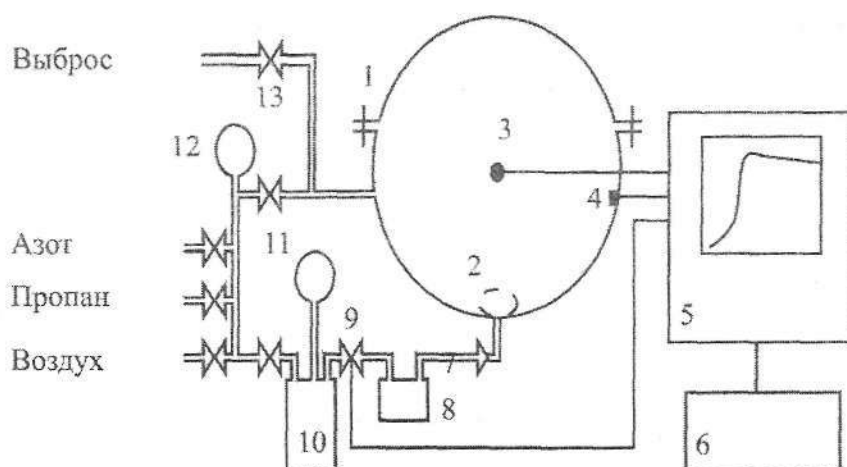


Рис. 8.1. Схема установки с реакционной камерой объемом 18,7 л:
1 – взрывная камера; 2 – распылительная форсунка; 3 – источник зажигания;
4 – датчик давления; 5 – блок управления установкой и обработки данных;
6 – принтер; 7 – обратный клапан; 8 – форкамера; 9 – электропневмоклапан;
10 – ресивер; 11 – манометр; 12 – мановакуумметр; 13 – угловой кран

Основными частями установки являются: взрывная камера, блок пыле- и газоподготовки, блок управления установкой и обработки экспериментальной информации.

Взрывная камера объемом 20 л шарообразной формы выполнена из нержавеющей стали толщиной 3 мм. В геометрическом центре камеры располагается источник зажигания, в качестве которого используется пережигаемая импульсом тока медная проволока диаметром 0,1 мм и длиной 3 мм либо пиротехнический заряд с запасом химической энергии от 200 до 10000 Дж.

Блок пыле- и газоподготовки состоит из набора баллонов со сжатыми газами (воздухом, азотом, кислородом), ресивера, форкамеры, приборов для измерения давления и разрежения и распылителя, расположенного в центре днища взрывной камеры.

Блок управления установкой и обработки информации используется при регулировке уровня вакуумирования во взрывной камере, управления установкой в течение эксперимента и представления информации о результатах эксперимента в виде готового отчета.

Методика получения экспериментальных данных состоит из трех этапов:

- приготовление газопылевоздушной смеси необходимого состава;
- обеспечение заданного уровня турбулентности смеси и ее зажигания;
- фиксация зависимости давления продуктов горения от времени.

Опыты проводят следующим образом. В форкамеру (8) помещают необходимую навеску пыли. Взрывную камеру вакуумируют до абсолютного давления 70 кПа. В ресивер закачивают воздух (или смесь азота с кислородом иного состава), до избыточного давления 1 мПа. Командой с пульта управления открывают электропневмоклапан на период в 100 мс и сжатым газом из ресивера продувают форкамеру, выбрасывая навеску пыли внутрь взрывной камеры через распылитель (2). Распылитель обеспечивает равномерное распределение пылевых частиц по объему взрывной камеры. Концентрация горючего рассчитывается путем деления массы навески на объем взрывной камеры. Воздух, поступающий из ресивера, выравнивает давление внутри взрывной камеры с атмосферным.

Создание внутри взрывной камеры пылевоздушного облака завершается к моменту времени 130 мс от начала впуска горючей смеси. После этого подается сигнал на срабатывание источника зажигания. Этот сигнал поступает в момент времени t_d (рис. 8.2), величина которого определяется условием создания максимально равномерной смеси и колеблется в пределах от 110 до 500 мс.

Ввиду высокой скорости распространения пламени по горючей смеси, промежуток времени, соответствующий началу повышения давления от сгорания пылевоздушной смеси, невелик, начало его отсчета принимается в момент, когда избыточное давление в камере достигает 100 кПа. Этот момент характеризуется пересечением касательной к кривой $P(t)$ в точке наивысшей производной с осью времени.

Типичная диаграмма изменения давления в ресивере и взрывной камере в процессе проведения эксперимента приведена на рис. 8.2.

Измерение нижнего концентрационного предела распространения пламени заключается в определении минимальной концентрации горючих частиц в объеме взрывной камеры, при которой происходит горение пылевоздушной смеси.

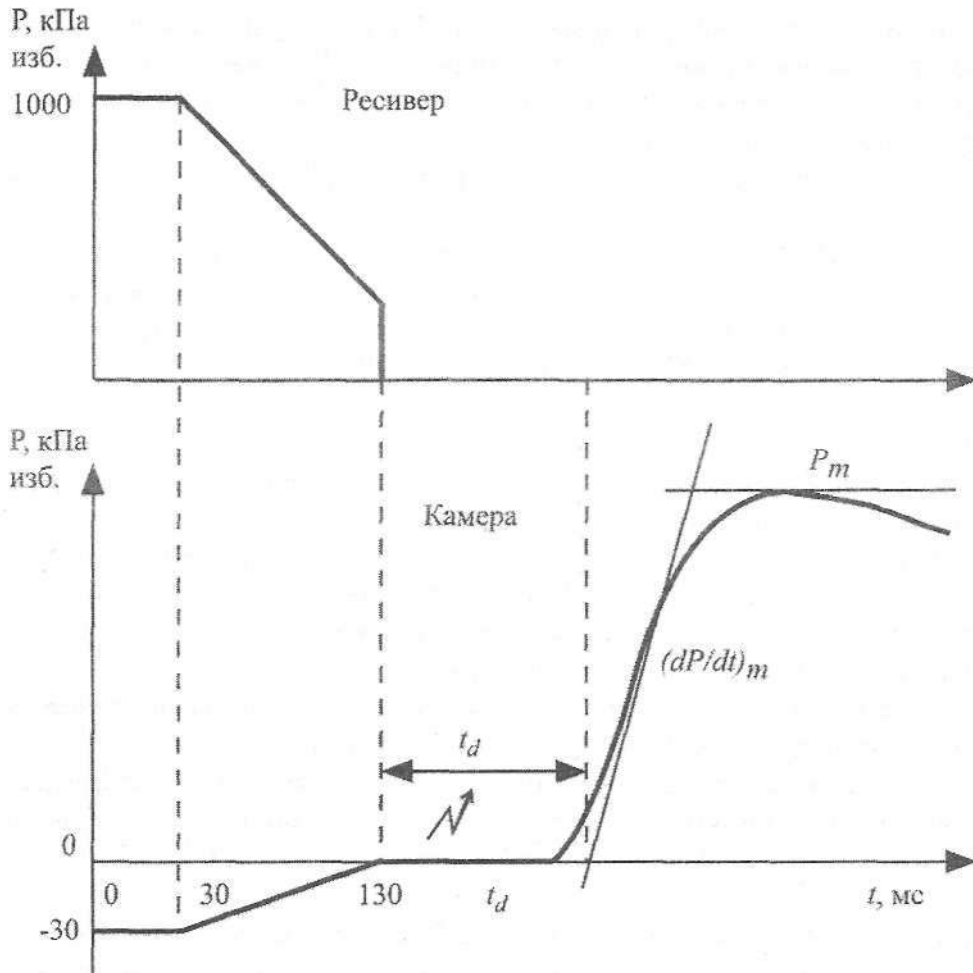


Рис. 8.2. Диаграмма изменения давления в ресивере и взрывной камере

При измерении максимального давления взрыва $P_{\text{макс}}$ и скорости его нарастания dP/dt устанавливается зависимость давления взрыва от концентрации твердой фазы аэрозоля и в качестве $P_{\text{макс}}$ принимается точка перегиба на этой кривой (рис. 8.3), а в качестве $dP/dt_{\text{макс}}$ — скорость нарастания давления при концентрации обеспечивающей $P_{\text{макс}}$.

Величину минимального взрывоопасного содержания кислорода в пылевоздушной смеси и флегматизирующие концентрации инертных разбавителей находят путем изменения состава газовой смеси, впускаемой во

взрывную камеру из ресивера, и подбора концентраций, при которых горения не наблюдается.

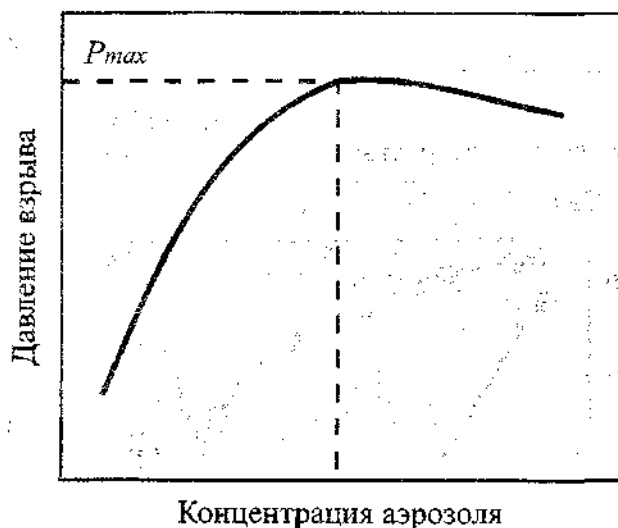


Рис. 8.3. Зависимость давления взрыва от концентрации аэрозоля

Величина нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозолей НКПР (г/м^3) может быть вычислена по формуле:

$$\text{НКПР} = \frac{8 \cdot 10^5}{-\Delta H_{\text{ср}}^0}, \quad (8.1)$$

где $-\Delta H_{\text{ср}}^0$ — стандартная теплота сгорания вещества, кДж/кг .

8.2. Факторы, влияющие на опасность аэрозолей

На пожаровзрывоопасность аэрозолей влияют следующие факторы:

- химический состав твердой фазы;
- форма и состояние поверхности частиц;
- влагосодержание частиц и окружающего воздуха;
- температура и давление.

Зная механизм зажигания аэрозолей и условия распространения пламени по ним, можно в большинстве случаев качественно, а иногда и количественно оценить влияние каждого фактора на протекание пылевого взрыва.

Дисперсный состав твердой фазы. Взрывоопасность пылевых облаков возрастает при уменьшении размеров частиц, составляющих аэрозоль. Частицы меньшего размера легче переходят во взвешенное состояние, дольше остаются во взвеси, легче зажигаются и быстрее сгорают.

Влияние размеров частиц аэрозолей на показатели пожаровзрывоопасности показано на *рис. 8.4* и *8.5*, на которых представлены экспериментальные данные по двум веществам: бензойной кислоте и полиэтилену.

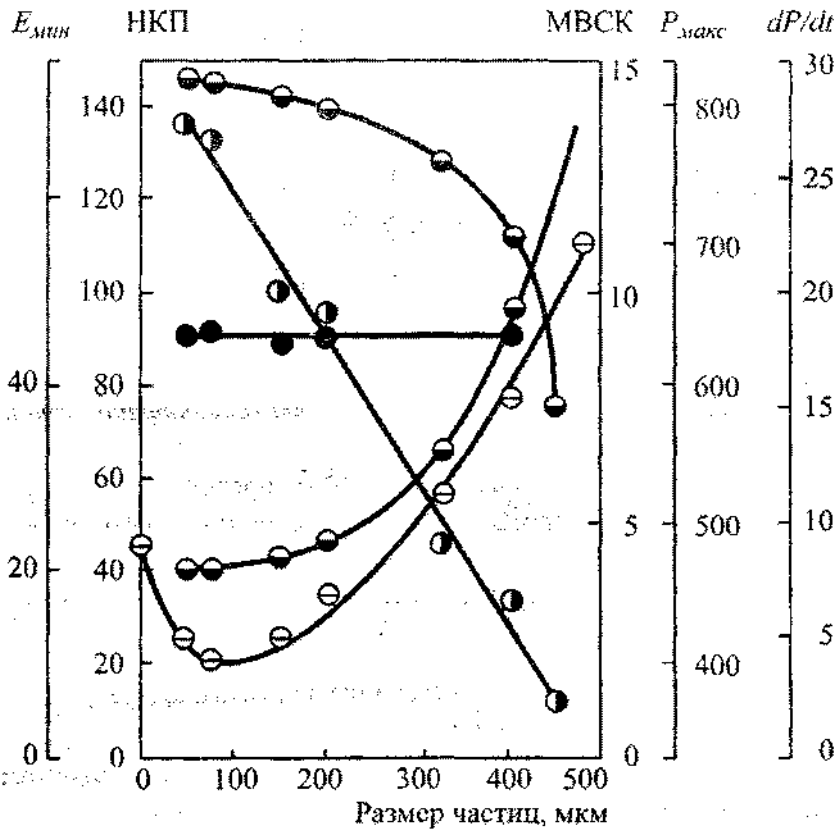


Рис. 8.4. Зависимость показателей пожаровзрывоопасности бензойной кислоты от размера частиц аэрозвеси:

- ⊖ – нижний концентрационный предел распространения пламени, гм⁻³;
- – минимальное взрывоопасное содержание кислорода, % об.;
- – максимальное давление взрыва, кПа;
- ⊙ – скорость нарастания давления при взрыве, кПа · с⁻¹;
- – минимальная энергия зажигания, мДж

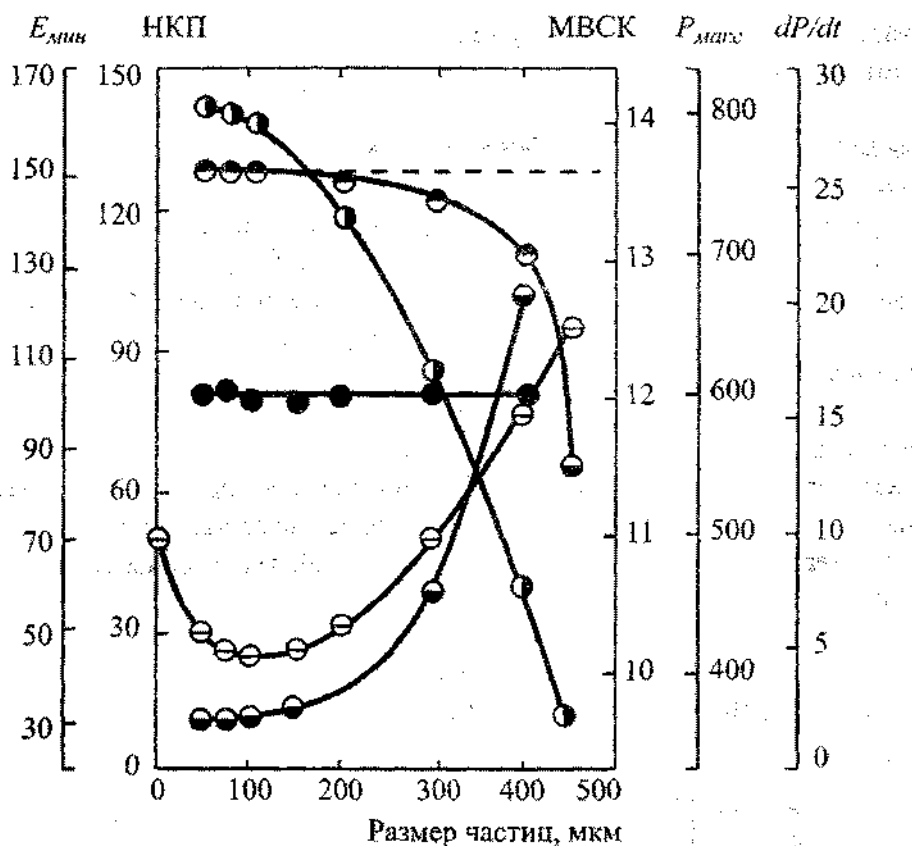


Рис. 8.5. Зависимость показателей пожаровзрывоопасности полиэтилена от размера частиц аэрозвеси:

- – нижний концентрационный предел распространения пламени, г/м³;
- – минимальное взрывоопасное содержание кислорода, % об.
- ◐ – максимальное давление взрыва, кПа;
- ◑ – скорость нарастания давления при взрыве, кПа · с⁻¹;
- – минимальная энергия зажигания, мДж

Из приведенных данных следует:

– зависимость нижнего концентрационного предела распространения пламени от размеров частиц имеет сложный характер. При переходе от парообразного состояния (точки на оси координат) к аэрозольному величина НКПР снижается и достигает минимального значения при размерах частиц 80-100 мкм. Это снижение обусловлено сменой механизма распространения пламени: аэрозоли органических веществ с размерами

частиц менее 100 мкм сгорают как газы; при более крупных размерах частиц реализуется фазодинамический режим горения;

– минимальная энергия зажигания с ростом размеров частиц аэрозоля монотонно повышается. Наиболее легко воспламеняются самые мелкие частицы;

– минимальное взрывоопасное содержание кислорода остается постоянным при увеличении размеров частиц от 50 до 400 мкм. При дальнейшем увеличении размеров частиц МВСК резко повышается (рис. 8.6);

– максимальное давление взрыва и скорость его нарастания с ростом размеров частиц резко снижается.

Приведенные на рис. 8.4 и 8.5 зависимости характерны для аэрозолей органических веществ, в т. ч. полимеров (рис. 8.6). Влияние размеров частиц на величину нижнего предела обусловлено несколькими факторами: количеством тепла, необходимого для перевода частиц в газообразное состояние, скоростью оседания частиц под действием силы тяжести, воздействием фронта пламени на частицы.

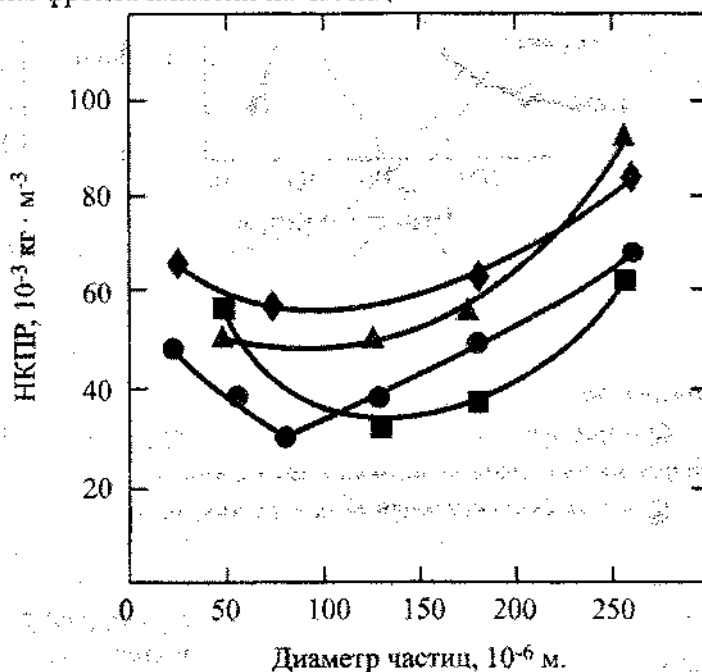


Рис. 8.6. Зависимость НКПР аэрозвесей полимеров от размеров частиц: ▲ – полиакрилонитрил; ◆ – полиоксадиазол; ● – сополимер стирола с дивинилбензолом; ■ – полидиантерефрат

В области массовых концентраций твердой фазы близким к нижне-предельным значительная часть энерговыделения расходуется на прогрев пылевоздушной смеси до температуры самовоспламенения. Увеличение размеров частиц в облаке пыли приводит к состоянию, при котором некоторые частицы не успевают прогреться до температуры разложения и проскакивают зону горения, что приводит к росту НКПР аэрозвесей с ростом размеров частиц.

Для некоторых полимерных материалов на основании обработки экспериментальных данных получены следующие зависимости НКПР от размеров частиц (d_s), составляющих аэрозвесь:

для полиакрилонитрила

$$НКПР = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot d_s^2 - 6,6 \cdot 10^{-1} \cdot d_s + 94;$$

для полиоксидадиазола

$$НКПР = 0,8 \cdot 10^{-3} \cdot d_s^2 - 1,2 \cdot 10^{-1} \cdot d_s + 61;$$

для сополимера стирола с дивинилбензолом

$$НКПР = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot d_s^2 - 1,9 \cdot 10^{-1} \cdot d_s + 38;$$

для полиэтилентерефталата

$$НКПР = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot d_s^2 - 4,6 \cdot 10^{-1} \cdot d_s + 60.$$

В случае аэрозолей металлов справедливо другое правило: наибольшую опасность представляют самые мелкие частицы. В качестве примера в табл. 8.1 приведены данные по влиянию дисперсности на величину НКПР титаноникелевых сплавов.

Таблица 8.1

Влияние дисперсности на величину нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозолей титаноникелевых сплавов

Содержание Ni в сплаве, %	НКПР, г/м ³ при размере частиц, мкм			
	< 50	50-63	63-100	100-160
2,5	4	64	120	не воспл.
9,1	16	112	400	не воспл.

Теплота сгорания. Из результатов теоретического анализа процесса горения аэрозолей органических веществ следует, что наибольшее влияние теплота сгорания оказывает на значение НКПР. Взаимосвязь между НКПР и $-\Delta H_{ст}^0$ для некоторых веществ показана на рис. 8.7, из которого

следует, что увеличение теплоты сгорания вещества приводит к снижению НКПР.

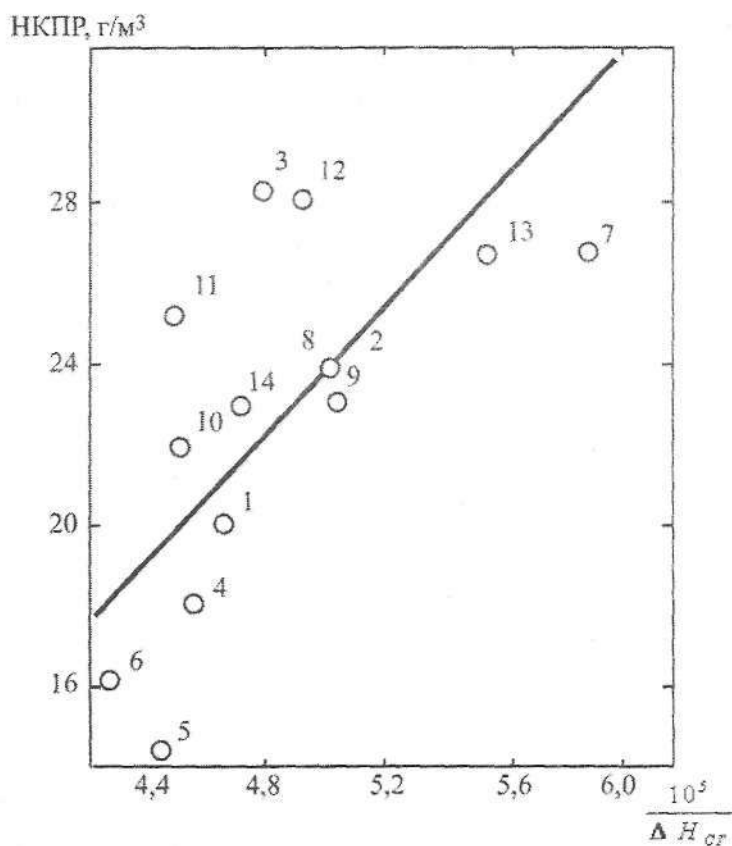


Рис. 8.7. Взаимосвязь НКПР с теплотой сгорания: 1 – ампициллина натриевая соль; 2 – оксациллина натриевая соль; 3 – диоксициклин; 4 – линкомицин; 5 – пирацетам; 6 – эритромицин; 7 – левомицетин; 8 – метациклин; 9 – тетрациклин; 10 – олеандомицин; 11 – рифампицин; 12 – окситетрациклина дигидрат; 13 – диклосациллин; 14 – сульфадимезин

В общем случае взаимосвязь между НКПР и $-\Delta H_{cr}^0$ выражается формулой Шоневальда:

$$НКПР = a - \frac{b \cdot 10^6}{\Delta H_{cr}^0}, \quad (8.2)$$

где a и b – константы, характерные для каждого класса веществ; $\Delta H_{ст}^0$ – стандартная теплота сгорания, Дж/г.

Формула (8.2) может быть использована для ориентировочной оценки значений нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозолей органических веществ.

Температура и давление. Для газовых смесей известно правило: с повышением начальной температуры на 100 град. нижний предел распространения пламени снижается на 10-12 %. Для аэрозолей подобное правило не выполняется: изменение НКПР с ростом начальной температуры более существенно.

С целью получения количественной взаимосвязи НКПР с начальной температурой введем условную термодинамическую температуру горения $T_{ад}$ частиц аэрозолей, предполагая полное их сгорание и пренебрегая неравномерностью распределения горючего в объеме пылевоздушного облака. При этом будем считать, что теплота, выделяющаяся при горении, расходуется только на нагрев воздуха. Результаты подобного расчета показывают, что $T_{ад}$ с точностью в пределах 10 % сохраняется постоянной и составляет ~1000 К. Реальные температуры горения частиц лежат, по-видимому, в области более высоких температур, а рассчитанные значения $T_{ад}$ характеризуют температуру окислительной среды при полном сгорании частиц горючего.

Постоянство термодинамической температуры аэрозолей при изменении начальной температуры от 300 до 1000 К позволяет получить формулу для вычисления НКПР при любой начальной температуре.

Рассмотрим энергетический баланс между теплом, выделяющимся при горении, и теплом, необходимым для нагрева воздуха, находящимся в объеме взрывоопасного облака, до температуры $T_{ад}$ в пренебрежении теплоемкостью продуктов сгорания. Этот баланс выражается уравнением:

$$V_B \cdot C_B \cdot (T_{ад} - T_0) = НКПР \cdot \Delta H_{ст}^0, \quad (8.3)$$

где V_B – число молей воздуха в 1 м³ при температуре T ; C_B – средняя теплоемкость воздуха при постоянном давлении в интервале температур от T до $T_{ад}$; $\Delta H_{ст}^0$ – теплота сгорания единицы массы пыли.

Учитывая, что величина V_B связана с T соотношением $V_B = V_B^0 \cdot \frac{T_0}{T}$ (в котором V_B^0 – число молей воздуха в 1 м³ при $T_0 = 273$ К), находим выражение для НКПР:

$$НКПР = \frac{V_b \cdot T_0 \cdot C_b}{\Delta H_{cr}^0 \cdot \left(\frac{T_{ad}}{T} - 1 \right)} \quad (8.4)$$

Выражая величину $\frac{V_b \cdot T_0 \cdot C_b}{\Delta H_{cr}^0}$ через значение $НКПР_{T_0}$ при T_0 с помощью соотношения (8.3), получаем взаимосвязь НКПР с начальной температурой аэрозоля:

$$НКПР_T = НКПР_{T_0} \frac{\frac{T_{ad}}{T} - 1}{\frac{T_{ad}}{T_0} - 1} \quad (8.5)$$

Соотношение (8.5) иллюстрируется *рис. 8.8*, на котором показана зависимость НКПР аэрозолей серы и бензойной кислоты от начальной температуры.

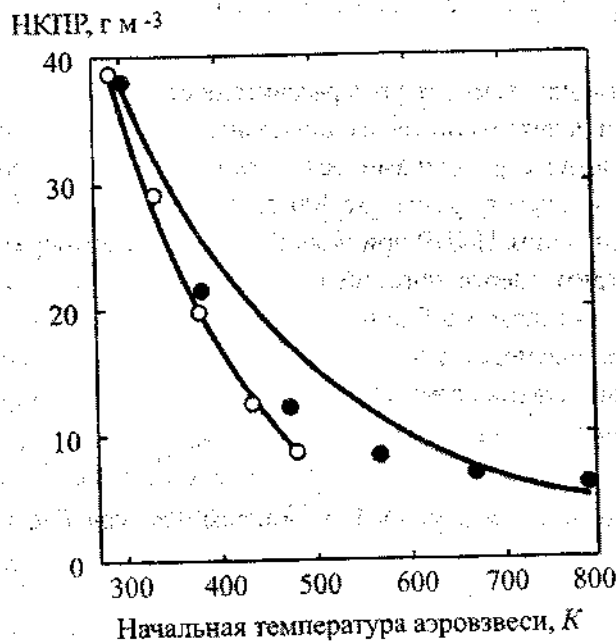


Рис. 8.8. Зависимость от температуры нижнего концентрационного предела распространения пламени аэрозвеси серы \circ и бензойной кислоты \bullet ; кривые – результат расчета по формуле (8.5)

Влияние начального давления на величину НКПР показано на *рис. 8.9*. Понижение начального давления сопровождается снижением НКПР. Это обусловлено необходимостью меньшего тепловыделения для нагрева зоны реакции до постоянной (~1000 К) температуры.

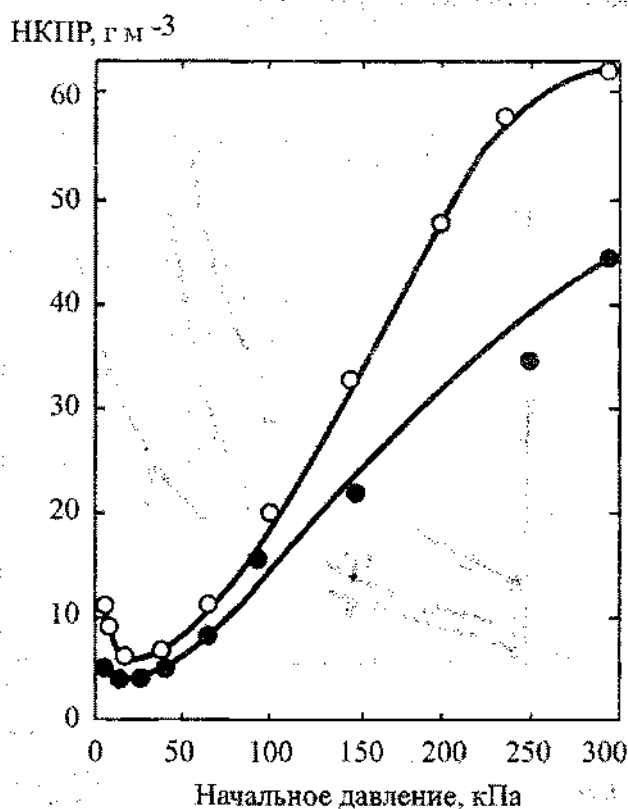


Рис. 8.9. Зависимость нижнего концентрационного предела от начального давления: ○ – полистирол; ● – бензойная кислота

Горение аэрозолей становится невозможным при начальном давлении 1,0-1,2 кПа.

Влагосодержание частиц и воздуха. Влагосодержание частиц аэрозоля оказывает существенное влияние на его взрывоопасность. Это влияние оказывается более значительным, чем можно было бы ожидать из чисто теплового воздействия паров воды.

На рис. 8.10 показаны экспериментальные данные, характеризующие влияние влагосодержания частиц аэрозолей органических веществ на величину НКПР. При содержании влаги от 0 до 15 % (масс.) происходит почти линейное повышение нижнего предела; при содержании влаги свыше 15 % (масс.) НКПР резко повышается и при 20-25 % (масс.) аэрозоли теряют способность распространять пламя.

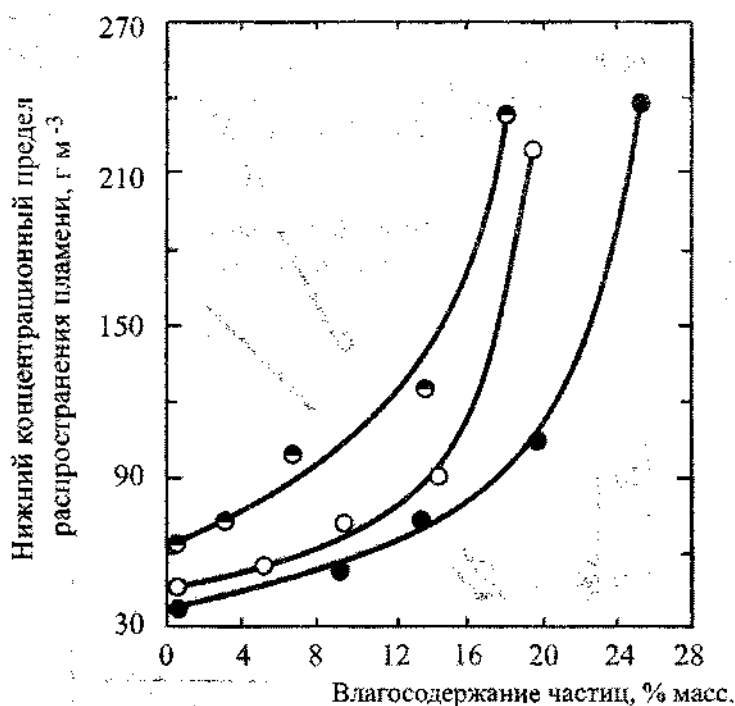


Рис. 8.10. Влияние влагосодержания органических пылей на величину нижнего концентрационного предела: ● — норсульфазол; ○ — м-Аминобензойная кислота; ● — п-Гидроксибензойная кислота

С позиций кондуктивно-конвективного механизма распространения пламени по аэрозолям, описанного в разд. 4.3, флегматизирующее влияние влаги (и других инертных добавок) можно объяснить постоянством адиабатической температуры горения в смесях нижнепредельного состава. Энергетические затраты на нагрев и фазовые переходы инертных добавок невелики по сравнению с общим количеством тепла, затрачиваемого на нагрев свежей (несгоревшей) смеси до температуры горения. Эти затраты не пре-

вышают 10 % от затрат тепла на нагрев свежей смеси до T_{ad} . Поэтому содержание горючего в 1 м³ смеси, необходимое для обеспечения процесса распространения пламени с увеличением содержания инертной добавки, остается примерно постоянным. Повышение НКПР обусловлено только разбавлением смеси «горючее-инертная добавка» инертным компонентом.

В случае присутствия в частицах влаги в пределах 12-25 % (масс.) проявляется эффект повышенной флегматизирующей способности, вызванный тем обстоятельством, что пары воды, испаряющиеся из частицы, экранируют ее от контакта с окислителем. Эффективность флегматизатора в этом случае повышается на величину, равную

$$\Phi = \frac{100}{V}, \quad (8.6)$$

где Φ – коэффициент эффективности флегматизатора (безразмерная величина); V – минимальная концентрация добавки, обеспечивающая условие нераспространения пламени по аэрозолю.

На *рис. 8.11* показано влияние влагосодержания воздуха на величину НКПР аэрозвесей. По теплофизическому воздействию влияние водя-

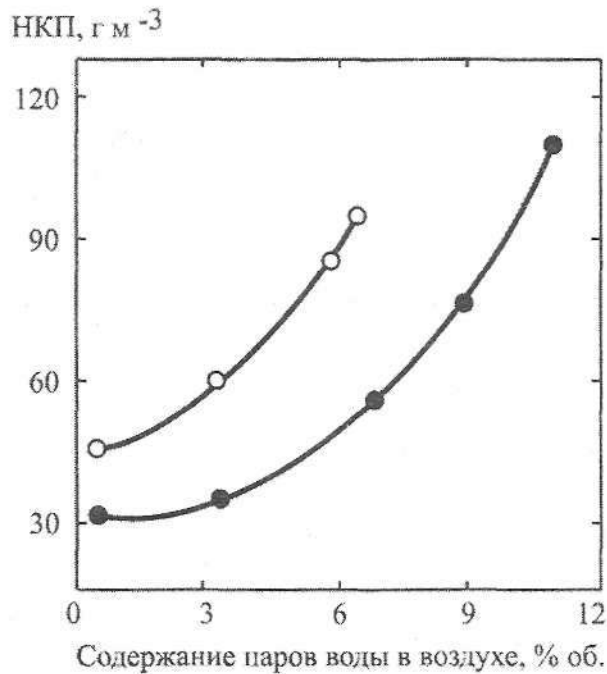


Рис. 8.11. Зависимость нижнего концентрационного предела аэрозвесей полидиантерефталата ○ и серы ● от влагосодержания воздуха

ного пара, находящегося в воздухе, аналогично действию воды, первоначально адсорбированной частицами аэрозоля.

Присутствие влаги в частицах аэрозоля снижает максимальное давление взрыва и скорость нарастания давления при взрыве (рис. 8.12).

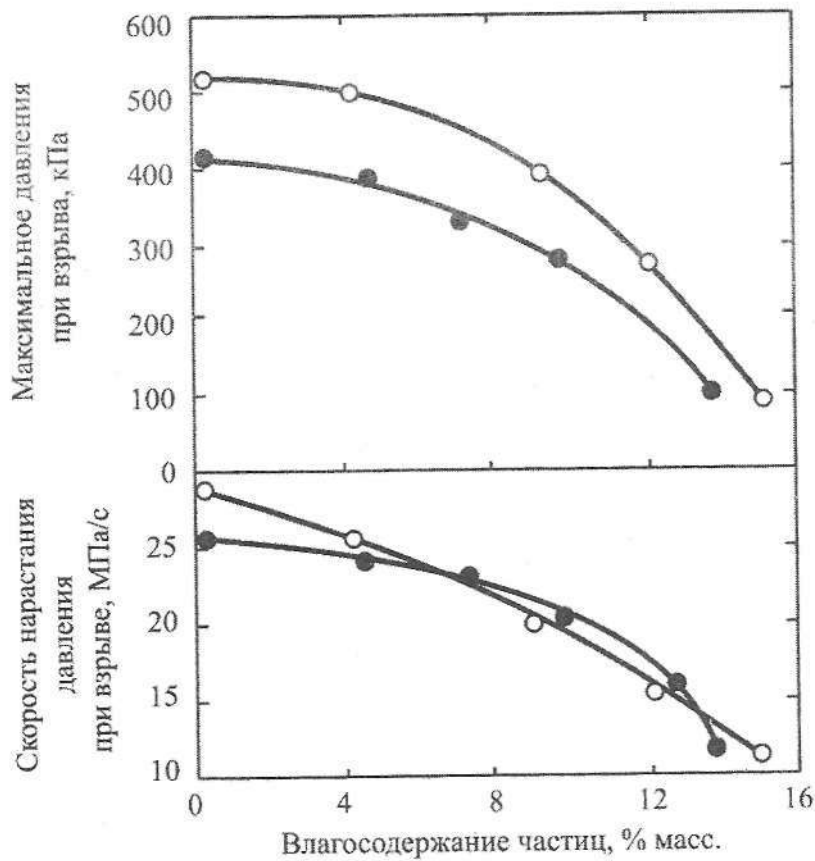


Рис. 8.12. Влияние влагосодержания частиц аэрозоля на максимальное давление взрыва и скорость нарастания давления при взрыве: ○ – сополимер стирола с дивинилбензолом; ● – полидиантерефталат

Подобное влияние обусловлено снижением температуры зоны горения за счет расходования тепла на испарение влаги из частиц и нагрев водяных паров до $T_{гор}$.

8.77. **Состав твердой фазы аэрозоля.** Добавление в горючую аэрозвесь частиц другого горючего вещества или негорючих частиц приводит к изменению ее пожаровзрывоопасности. С целью количественной оценки влияния горючих добавок рассмотрим уравнения теплового баланса аэрозолей нижнепредельного состава, твердая фаза которых состоит из одного горючего вещества и смеси горючих веществ:

$$HKPP \cdot \Delta H_{ст}^0 = HKPP \cdot \Delta H_{исп} + (\bar{\rho}_1 \cdot \bar{C}_1 + HKPP \cdot C_s)(T_g - T_0) \quad (8.7)$$

$$HKPP_{см} \cdot \Delta H_{ст, см}^0 = HKPP_{см} \cdot \Delta H_{исп, см} (\bar{\rho}_1 \cdot \bar{C}_1 + HKPP_{см} \cdot S_{s, см})(T_{г, см} - T_0) \quad (8.8)$$

где индекс «см» относится к параметрам смеси.

Поскольку для многокомпонентных систем справедливы соотношения:

$$\Delta H_{ст, см}^0 = \frac{\sum_k (\mu_k \cdot \Delta H_{ст, к}^0)}{\sum_k \mu_k}, \quad \Delta H_{исп, см}^0 = \frac{\sum_k (\mu_k \cdot \Delta H_{исп, к}^0)}{\sum_k \mu_k},$$

$$C_{s, см} = \frac{\sum_k (\mu_k \cdot C_{s, к})}{\sum_k \mu_k},$$

в которых индекс «к» относится к к-тому компоненту; μ_k – массовая доля к-того компонента в смеси, то из уравнений (8.7) и (8.8) получаем:

$$HKPP_{см} = \frac{(T_{г, см} - T_0) \left(\sum_k \mu_k \right)}{\left(\sum_k \mu_k \cdot HKPP_k^{-1} \right) (T_{г, к} - T_0)} \quad (8.9)$$

Полагая независимость адиабатической температуры горения от состава горючей смеси (т.е. $T_{г, см} = T_{г, к}$), преобразуем соотношение (8.9) к виду:

$$HKPP_{см} = \frac{\sum_k \mu_k}{\sum_k (\mu_k \cdot HKPP_k^{-1})} \quad (8.10)$$

Формула (8.10) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по НКПР смесей, состоящих из горючих компонентов.

На рис. 8.13 показано изменение нижнего предела смеси двух горючих компонентов в зависимости от состава твердой фазы.

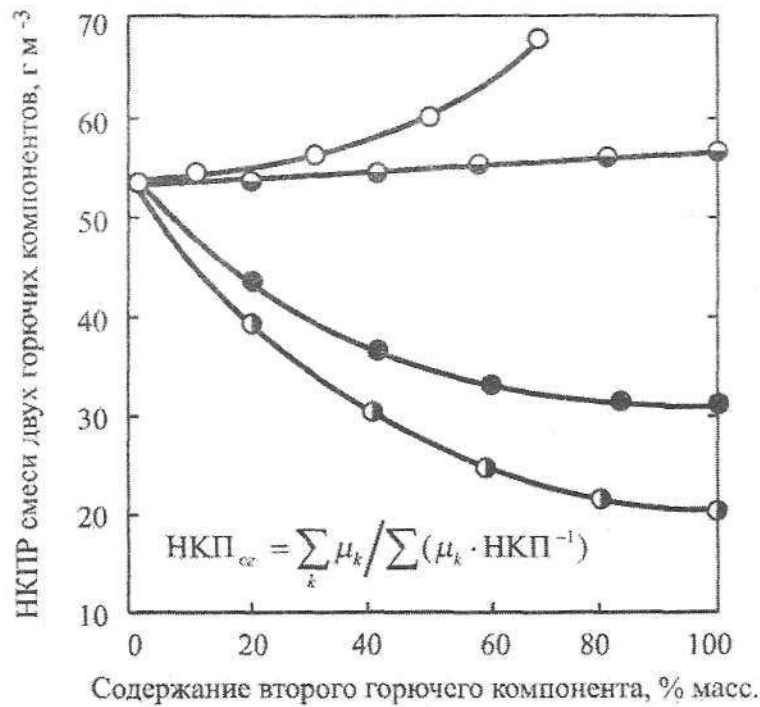


Рис. 8.13. Изменение НКПР взрывозвеси, состоящей из двух горючих компонентов, от состава твердой фазы: ○ – полиоксадиазол + вискоза;
 ● – полиоксадиазол + полиакрилонитрил;
 ● – полиоксадиазол + сополимер стирола с дивинилбензолом;
 ○ – полиоксадиазол + оксиметилпропилцеллюлоза

Давление взрыва и скорость нарастания давления при взрыве аэрозолей существенно зависят от состава твердой фазы. При этом зависимость P_{\max} от состава твердой фазы носит сложный характер. Добавление в смесь частиц, обладающих более высоким значением P_{\max} в пределах от 5 до 50 % (масс.) практически не сказывается на величине максимального давления взрыва. Затем в узком интервале концентраций (от 50 до 80 % масс.) наблюдается резкий скачок величины P_{\max} , обусловленный преоб-

ладающим влиянием компонента с более высоким значением $P_{\text{макс}}$ и общее давление смеси приближается к величине максимального давления взрыва более взрывоопасного компонента.

Добавление в твердую фазу аэрозоля инертных частиц снижает его взрывоопасность: повышаются значения НКПР и минимальной энергии зажигания, снижаются максимальное давление взрыва и скорость нарастания давления при взрыве.

Влияние инертных частиц на НКПР иллюстрируется *рис. 8.14* и *8.15*, из которых следует, что заметное флегматизирующее действие инертного порошка начинает проявляться при его содержании свыше 30 % масс. При содержании инерта более 50 % (масс.) аэрозоли органических веществ теряют способность распространять пламя. Эти наблюдения находятся в хорошем согласии с современными представлениями о флегматизации процессов горения аэрозолей твердыми инертными частицами.

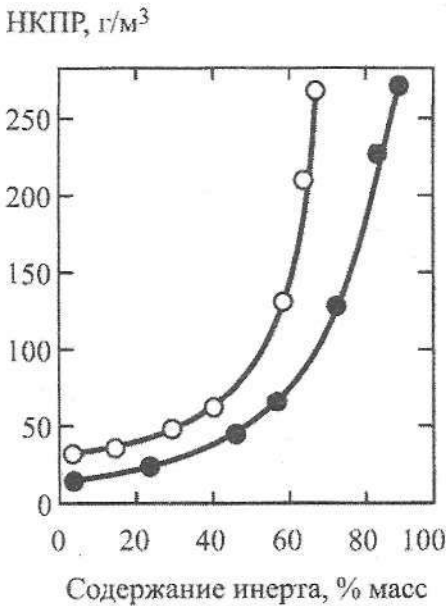


Рис. 8.14. Влияние каолина на НКПР аэрозольных систем этилцеллюлозы ● и сополимера стирола с дивинилбензолом ○

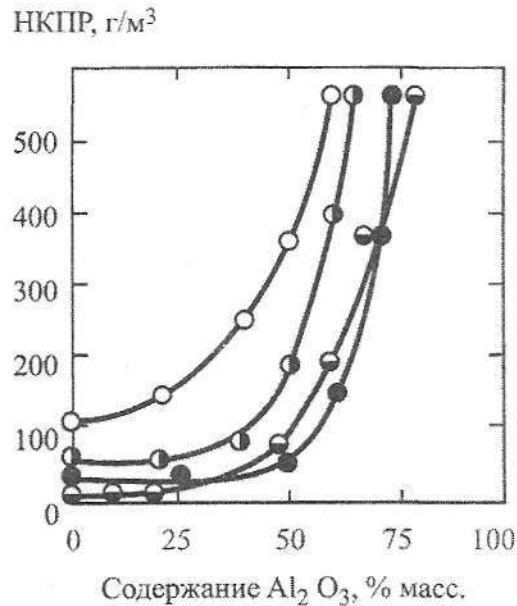


Рис. 8.15. Влияние Al₂O₃ на НКПР аэрозольных систем оксиэтилцеллюлозы ⊕; метилоксипропилцеллюлозы ●; полиоксадиазола ⊖ и полибензоксазола ○

Введение инертных частиц в горючий аэрозоль повышает минимальную энергию зажигания (рис. 8.16). Это влияние оказывается столь значительным, что уже добавление 30 % инерта приводит к увеличению $E_{мин}$ в два-пять раз. Зажечь электрической искрой аэрозоли, содержащие 40-50 % масс. инертных частиц не удастся. При зажигании более мощными источниками (с энергией, составляющей десятки Дж) удастся вызвать воспламенение аэрозолей, твердая фаза которых содержит до 70-80 % масс. инертных частиц.

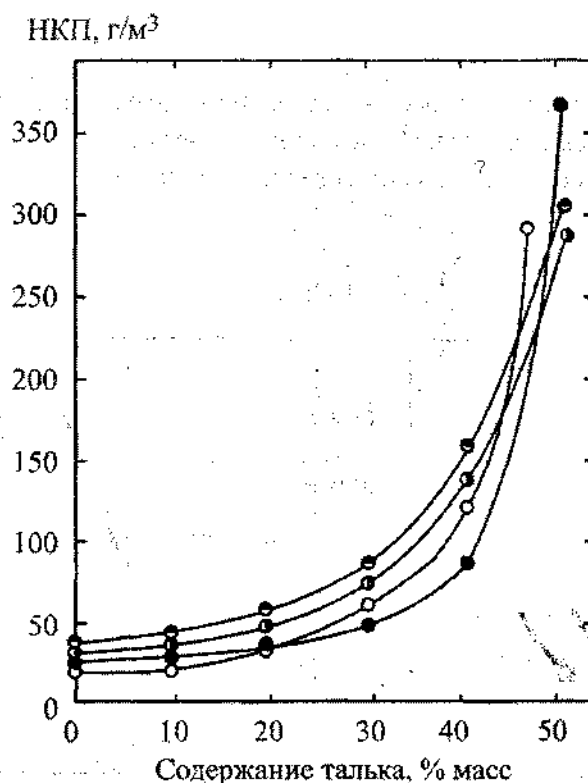


Рис. 8.16. Зависимость минимальной энергии зажигания аэрозолей от содержания инертного компонента: ○ – ампицилин + тальк; ● – рифампицин + тальк; ◐ – тетрациклин + тальк; ◑ – левомецетин + тальк

При смешении горючих и негорючих компонентов давление взрыва аэрозоля монотонно снижается с увеличением в твердой фазе инертного компонента (рис. 8.17).

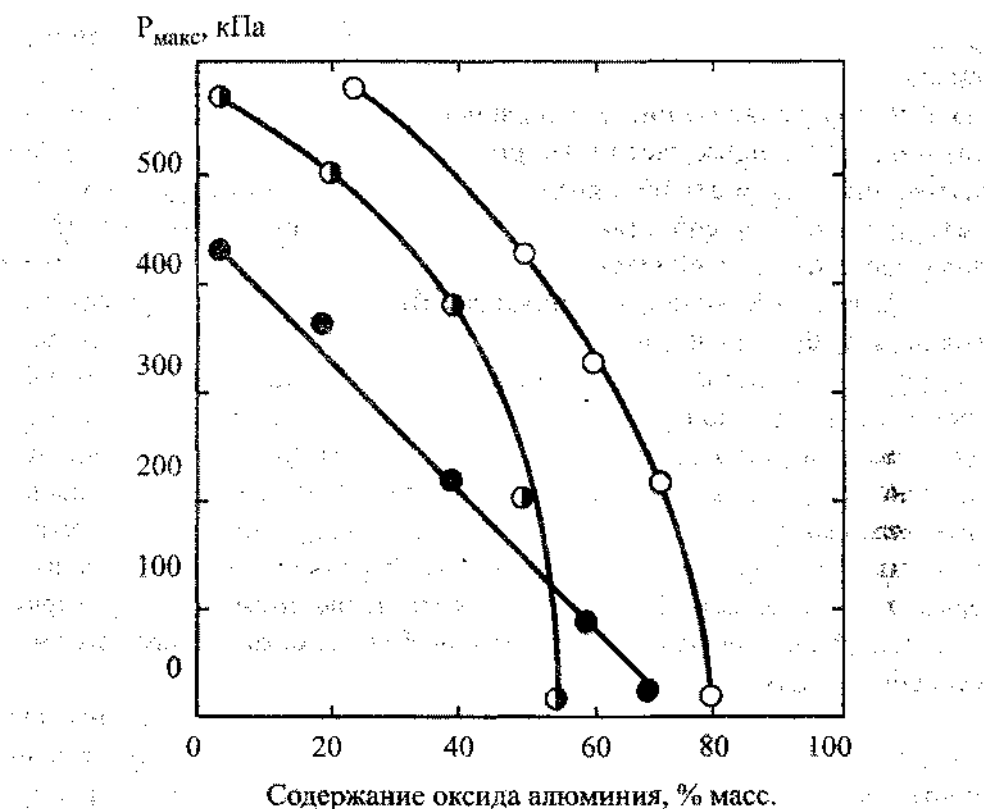


Рис. 8.17. Влияние оксида алюминия на максимальное давление взрыва

аэрозольных метилоксипропилцеллюлозы ○;
полиоксидазола ● и полидиантерефталата ●

Снижение $P_{\text{макс}}$ мало зависит от свойств добавляемого инертного компонента и определяется, главным образом, его массой. Прекращение горения аэрозоля и, соответственно, отсутствие приращения давления в объеме, занимаемом аэрозольным облаком, наблюдается при содержании инерта в твердой фазе свыше 70 % масс.

При добавлении в горючий аэрозоль негорючих частиц скорость нарастания давления монотонно снижается. Наибольший эффект достигается при добавлении первых порций (до 20 % масс.) инерта.

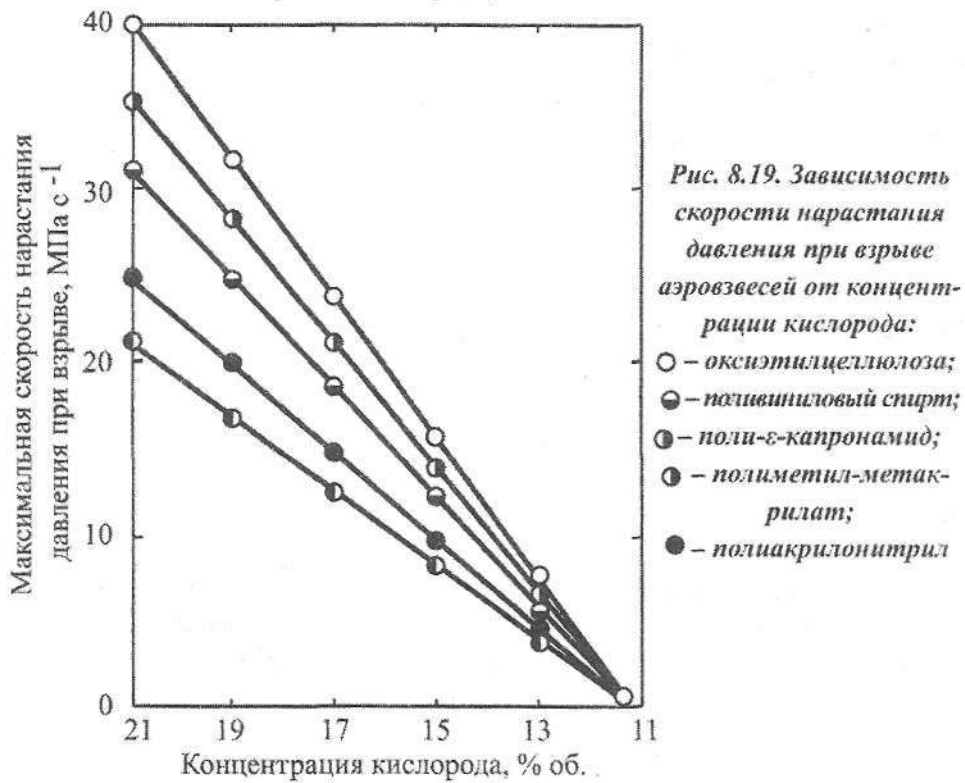
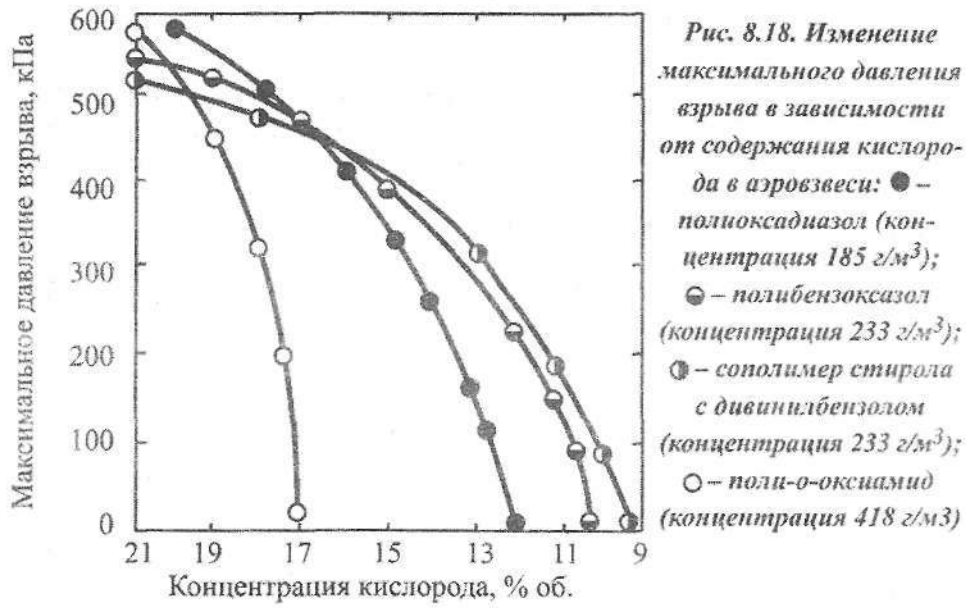
Газообразные флегматизаторы. В результате исследования горючих смесей установлено влияние газообразных флегматизаторов на пределы распространения пламени газообразных горючих. Обна-

ружено, что постепенная замена кислорода воздуха на азот в смесях нижнепределного состава мало влияет на величину предела вплоть до точки флегматизации. Аналогичная зависимость получена и для газовзвесей твердых частиц. На *рис. 5.3.* представлены кривые флегматизации азотом этилено-воздушных и полиэтилен-воздушных смесей. Для удобства сопоставления концентрации газовойздушных и газоаэрозольных смесей выражены в г/м^3 .

Из *рис. 5.3.* видно, что нижние ветви этих кривых практически совпадают. Флегматизация горения газовзвеси полиэтилена достигается при содержании кислорода 9 % об., флегматизация этилено-воздушных смесей – при содержании кислорода 10 % об. Существенно расходятся верхние ветви кривых флегматизации. Из *рис. 5.3.* видно, что верхний предел этилена составляет 320 г/м^3 . Ориентировочное значение верхнего предела аэрозоля полиэтилена (полученное путем экстраполяции к оси ординат экспериментальной кривой – на *рис. 5.3.* изображено пунктиром) – 2000 г/м^3 . Соответственно, этому, область горючих смесей для полиэтилена значительно больше области горючих смесей, образуемых этиленом.

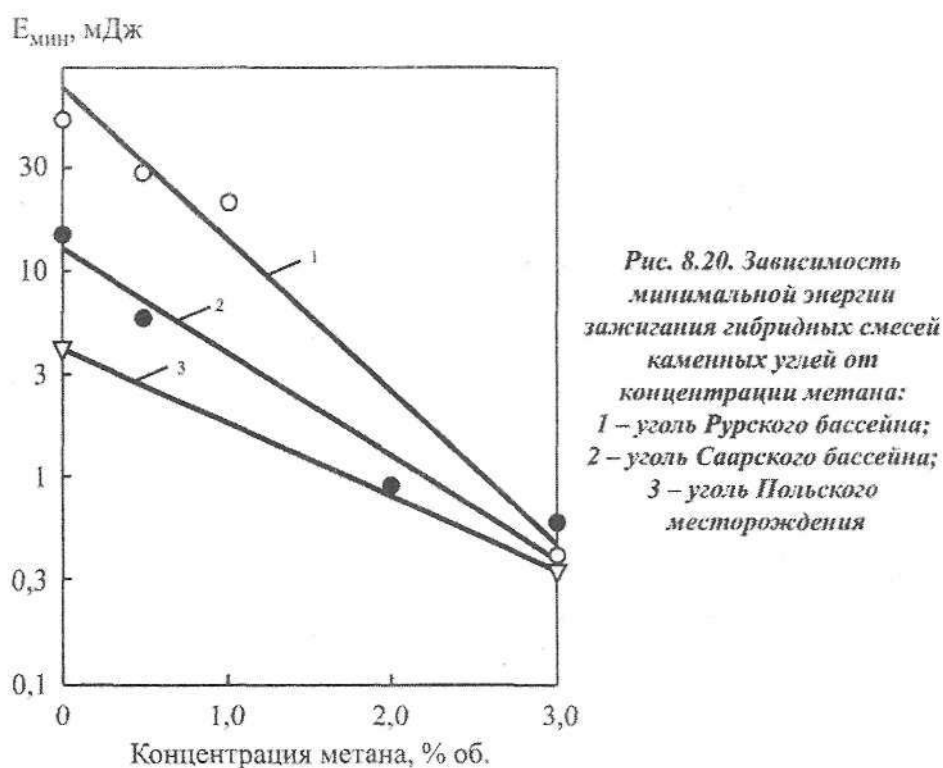
Приведенная на *рис. 5.3.* кривая флегматизации характерна для всех горючих аэрозолей. Ее вид аналогичен соответствующим зависимостям для газовойздушных смесей. В отличие от последних для аэрозолей характерны очень высокие значения верхнего концентрационного предела распространения пламени, равные $2000\text{-}4000 \text{ г/м}^3$, что примерно на порядок повышает величины верхнего предела для газовойздушных сред. Из установленного факта вытекает важное для практики правило: обеспечение взрывобезопасности установок с дисперсными веществами не может быть достигнуто поддержанием концентрации аэрозоля выше верхнего предела.

Увеличение содержания флегматизаторов в газовой фазе приводит к снижению взрывоопасности аэрозолей: снижаются максимальное давление взрыва и скорость нарастания давления при взрыве (*рис. 8.18.* и *8.19.*). Наблюдаемое снижение обусловлено в первую очередь химическими факторами – нехваткой кислорода в газовой фазе аэрозоля для полного окисления горючего. Это приводит к снижению температуры зоны горения и, как следствие, к снижению динамических характеристик взрыва.



8.3. Гибридные смеси*

Необходимость оценки пожаровзрывоопасности гибридных смесей впервые проявилась в угольных шахтах. Долгое время опасность смесей каменноугольной пыли с метаном и воздухом оценивали неправильно. Меры борьбы со взрывами ограничивались лишь обеспечением безопасности, ориентируясь на присутствие метана, который выделяется при добыче угля. Однако исследования показали, что смеси каменноугольной пыли, метана и воздуха представляют большую опасность, чем метановоздушные смеси.



Гибридные смеси образуются не только в шахтах, но и на химических предприятиях, например, при сушке порошкообразных материалов от органических растворителей, при производстве и переработке полимеров и т.д.

* Гибридными смесями, в соответствии с установившейся в научно-технической литературе терминологии, мы будем называть аэрозоли, состоящие из горючей пыли, горючих газов или паров и газообразного окислителя.

Теория горения гибридных смесей окончательно не сформирована, однако имеющиеся результаты экспериментальных исследований позволяют выявить закономерности их зажигания, распространения пламени по ним и условия флегматизации.

Рис. 8.20. иллюстрирует зависимость минимальной энергии зажигания для трех типов каменных углей из различных месторождений от концентрации метана в смеси. В опытах по измерению $E_{мин}$ концентрация аэрозоля составляла 400 г/м^3 , длительность искрового разряда – 10 мкс. Зольность всех углей была примерно 9,5 % (масс.).

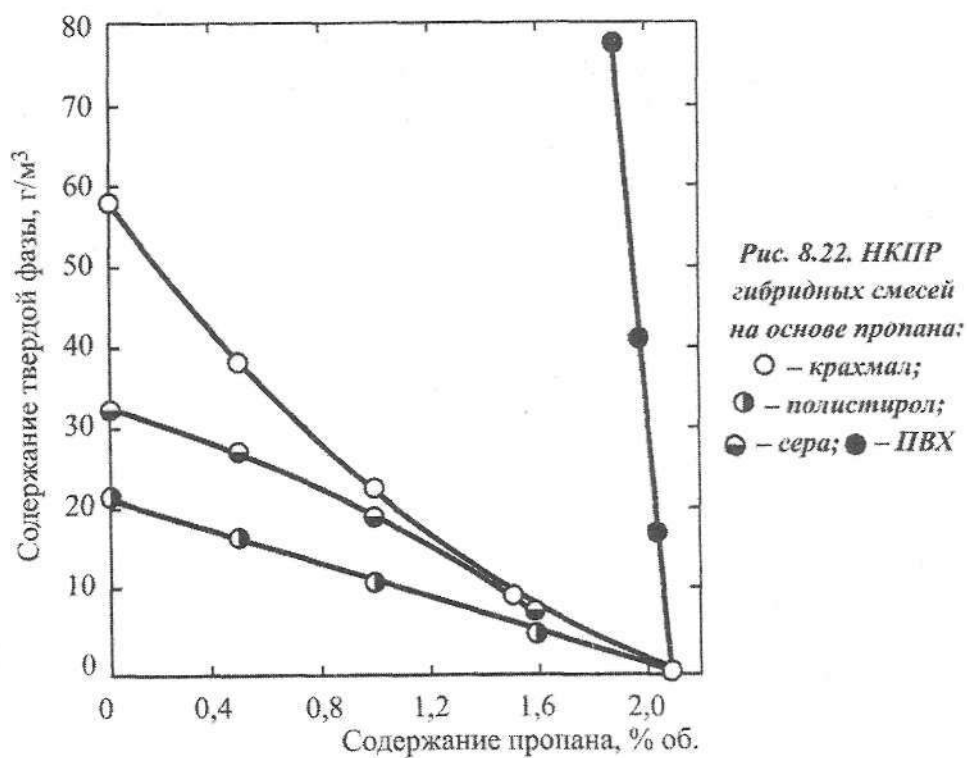
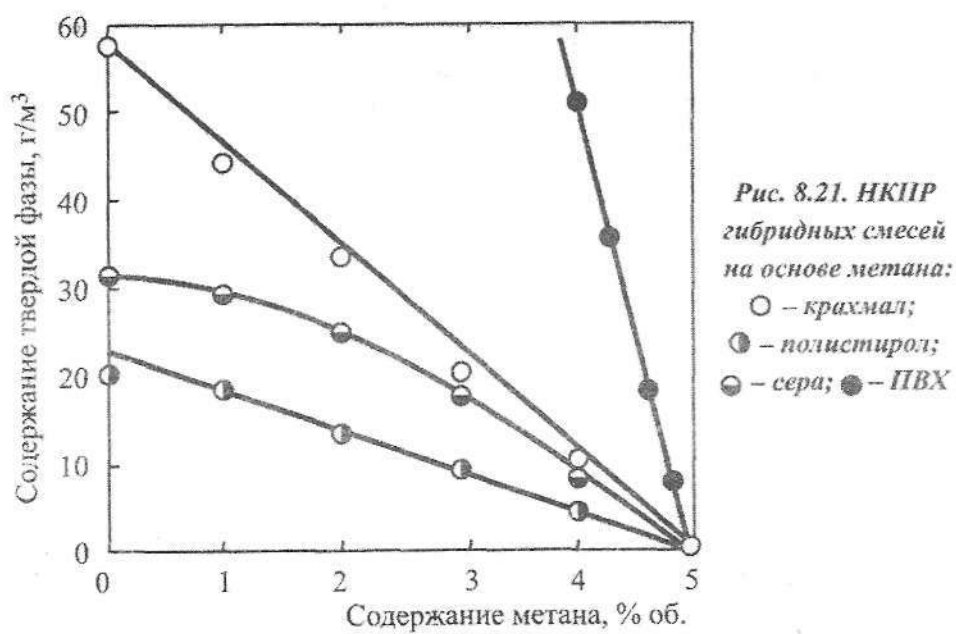
При увеличении содержания метана в смеси до 3 % об. минимальная энергия зажигания резко падает, достигая значения 0,3-0,4 мДж.¹ Такая энергия зажигания характерна для метановоздушных смесей. Близость значений минимальной энергии зажигания гибридных угольно-метановоздушных смесей и метано-воздушных смесей обусловлена тем обстоятельством, что при воздействии электрического разряда на частицы угля происходит их газификация с выделением значительного количества летучих, которые обогащают смесь газообразным горючим.

Закономерности изменения пределов распространения пламени смесей горючих газов хорошо известны. В большинстве случаев они подчиняются правилу смешения Ле-Шателье, которое графически отображается прямой, отсекающей в декартовой системе координат отрезки, равные пределам распространения пламени компонентов смеси (в случае двухкомпонентной смеси). На *рис. 8.21.* и *8.22.* показано изменение НКПР гибридных смесей, горючими газами в которых являются метан и пропан, а на *рис. 8.23.* и *8.24.* – пары легковоспламеняющихся жидкостей: ацетона и дихлорэтана.

Как видно из этих графиков, для всех смесей правило смешения (с небольшими отклонениями) выполняется.

Максимальное давление взрыва гибридных смесей изучено недостаточно. Имеющиеся результаты свидетельствуют о том, что максимальное давление взрыва гибридной смеси выше, чем давление взрыва отдельных компонентов. Данные по влиянию метана на P_{max} гибридных смесей с поливинилхлоридом ПВХ приведены на *рис. 8.25.* Увеличение максимального давления взрыва гибридных смесей может быть объяснено турбулизацией сгорающей смеси в результате присутствия в ней твердых частиц и, как следствие этого, ускорением процесса сгорания и снижением потерь тепла в окружающую среду.

¹ Напомним, что нижний концентрационный предел распространения пламени метана составляет 5,28 % об.



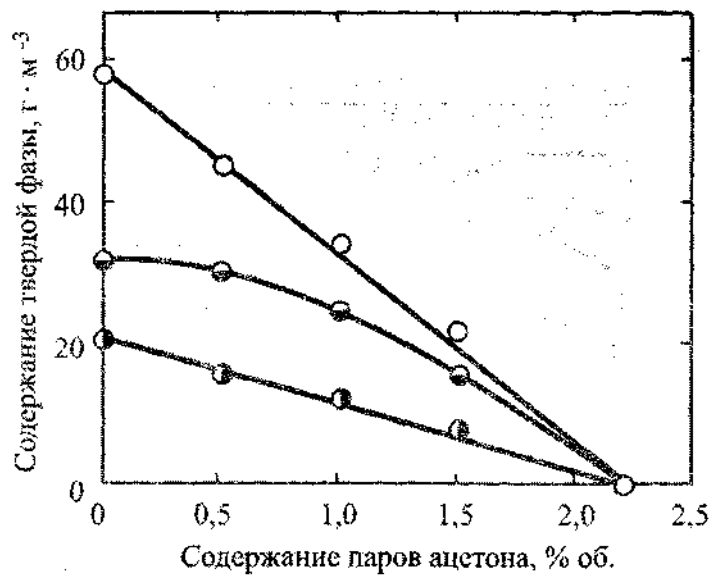


Рис. 8.23. НКПР гибридных смесей на основе ацетона:
○ – крахмал;
● – полистирол;
◐ – сера

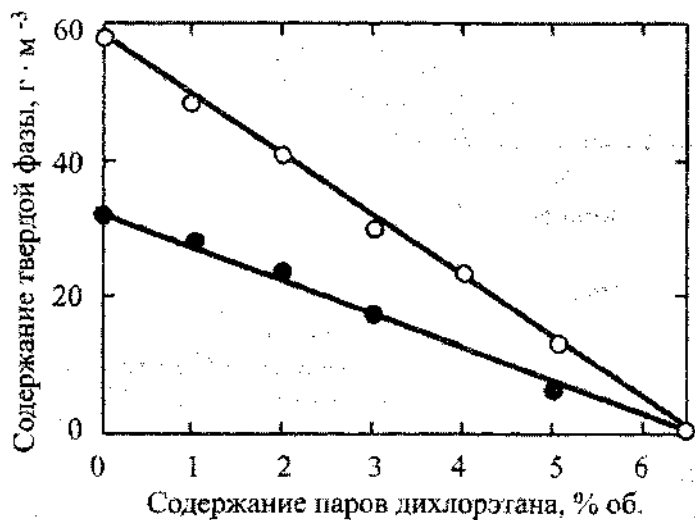


Рис. 8.24. НКПР гибридных смесей на основе дихлорэтана:
○ – крахмал; ● – сера

Участие горючих газов в процессе сгорания гибридных смесей увеличивает скорость нарастания давления при взрыве. Измерение содержания метана в смесях угольная пыль – метан – воздух от 0 до 3,5 % об. сопровождается удвоением dP/dt . Добавление 7 % об. метана в смесь ПВХ-воздух увеличивает скорость нарастания давления при сгорании этих смесей в 8-10 раз.

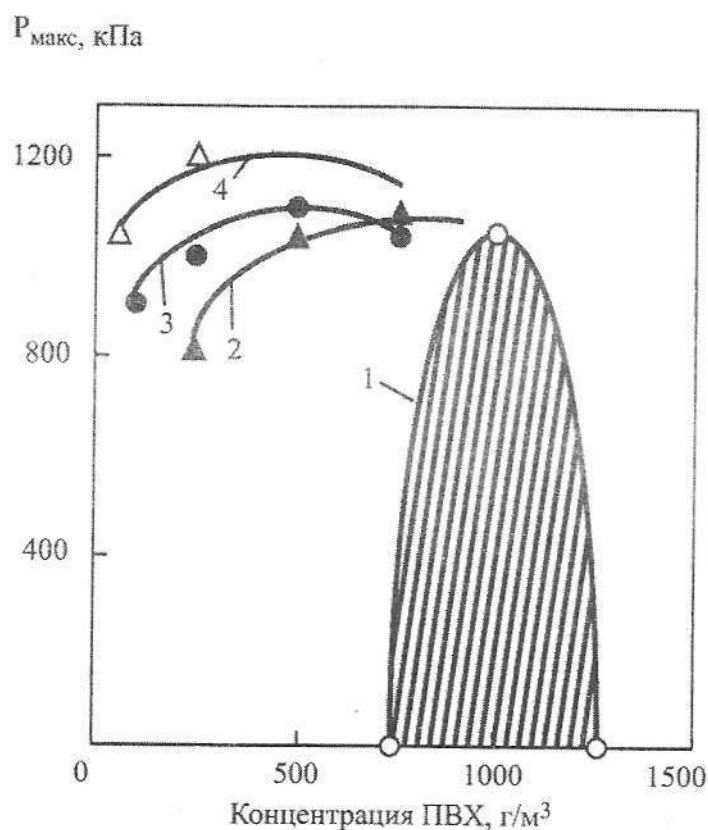


Рис. 8.25. Максимальное давление взрыва гибридных смесей ПВХ-метан-воздух:

1 – в отсутствие метана; 2 – содержание метана в смеси 3 % об.; 3 – содержание метана в смеси 5 % об.; 4 – содержание метана в смеси 7 % об.

Характер воспламенения и горения гибридных смесей, состоящих из аэрозолей твердых веществ и горючих газов, позволяют сделать следующие выводы:

– смеси пыль-воздух и газ-воздух при концентрациях, каждая из которых находится вне пределов распространения пламени, при совмещении могут образовывать взрывоопасные смеси;

– искровые разряды, энергии которых недостаточно для инициирования горения горючих аэрозолей, могут зажигать смесь в присутствии небольшого количества горючего газа;

- некоторые аэрозоли, неспособные воспламеняться при действии даже очень мощных источников зажигания, становятся горючими при добавлении к ним небольших количеств горючих газов или паров;
- давление взрыва аэрозолей повышается в присутствии горючих газов;
- скорость нарастания давления при взрыве гибридных смесей выше скорости нарастания давления свободных от горючих газов аэрозолей.

8.4. Показатели пожарной опасности аэрогелей

При оценке пожарной опасности пылевых отложений (аэрогелей) их подразделяют на две группы: плавящиеся (с температурой плавления до 300 °С) и неплавящиеся (с температурой плавления свыше 300 °С).

Температуры воспламенения и самовоспламенения плавящихся веществ измеряют по методикам, применяемым для жидкостей (см. гл. 7).

Определение температур воспламенения и самовоспламенения неплавящихся веществ производят на установке, схема которой показана на *рис. 8.26*.

Установка состоит из вертикальной электропечи с двумя коаксиально расположенными цилиндрами, выполненными из кварцевого стекла. Цилиндр внутренним диаметром 80 мм и высотой 240 мм является рабочей камерой. Второй цилиндр имеет внутренний диаметр 110 мм. На цилиндры навиты спиральные электронагреватели, что позволяет создавать температуру в рабочей камере до 750 °С. Спирали навиты на стеклянные цилиндры с определенным шагом, позволяющим поддерживать в рабочей камере равномерное температурное поле.

Внутри рабочей камеры размещается контейнер (6) с образцом испытуемого материала.

Для воспламенения образца предусмотрена газовая горелка (7).

Перед определением температуры воспламенения готовят десять образцов массой по 3 г. Плотность засыпки в контейнер должна соответствовать насыпной плотности, с которой вещество применяют на практике.

Устанавливают термопары в фиксированные точки рабочей камеры: рабочий спай термопары (9) располагают по центру боковой поверхности контейнера с образцом, обеспечивая надежный контакт с поверхностью; рабочий спай термопары (10), предназначенной для контроля и регулировки температуры рабочей камеры, располагают на расстоянии 10 мм от ее стенки и 130 мм от верхнего края электропечи.

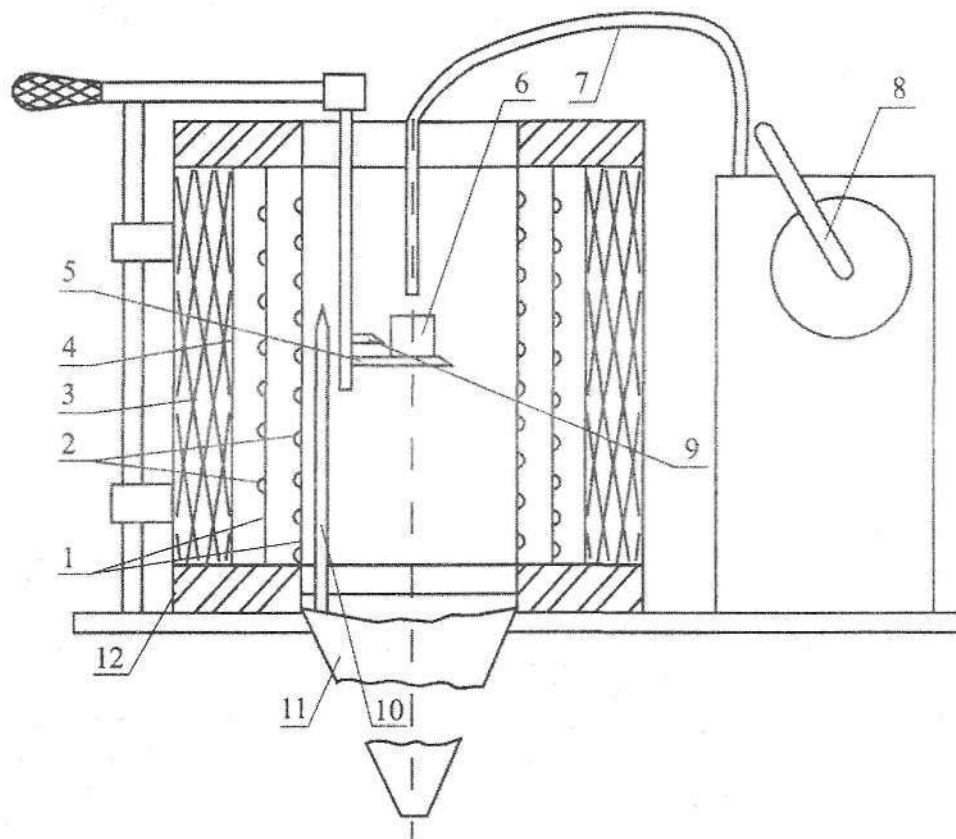


Рис. 8.26. Схема установки для измерения температур воспламенения и самовоспламенения веществ с температурой плавления свыше 300° С:

- 1 – стеклянные цилиндры; 2 – спиральные электронагреватели;*
- 3 – теплоизоляционный материал; 4 – стальной экран;*
- 5 – держатель образца; 6 – стальной контейнер; 7 – газовая горелка;*
- 8 – кривошипный механизм; 9, 10 – термоэлектрические преобразователи; 11 – эжектор*

Включают нагрев электропечи. При первом испытании температура в рабочей камере должна быть равной температуре разложения исследуемого вещества или 300 °С.

После установления в рабочей камере стационарного температурного режима, определяемого по показаниям двух термонар, держатель (5) извлекают из рабочей камеры, в контейнер помещают образец и возвра-

щают держатель в исходное положение. Зажигают факельное пламя горелки и формируют пламя в виде клина длиной 8-10 мм. Электропривод горелки включают в заданный режим работы. Наблюдают за образцом в рабочей камере с помощью зеркала.

Если при заданной температуре образец воспламенился, испытание прекращают, горелку останавливают в положении «вне печи», держатель с образцом извлекают из камеры. Следующее испытание проводят с новым образцом при меньшей температуре. Если в течение 20 мин. образец не воспламенился, испытание с ним прекращают.

Методом последовательных приближений определяют минимальную температуру рабочей камеры, при которой за время не более 20 мин. образец воспламеняется от воздействия источника зажигания и горит более 5 с после его удаления, а при температуре на 10 °С меньше наблюдается отказ не менее чем для двух образцов.

За температуру воспламенения исследуемого вещества принимают среднее арифметическое двух температур, отличающихся не более чем на 10 °С, при одной из которых наблюдается воспламенение двух образцов, а при другой – два отказа.

Измерение температуры самовоспламенения производят на той же установке (*рис. 8.26*) и в той же последовательности, что и измерение температуры воспламенения. Отличие заключается в отсутствии источника зажигания.

Опыты начинают с температуры 500 °С. После установления в рабочей камере стационарного температурного режима, определяемого по показаниям двух термопар, держатель (5) извлекают из рабочей камеры, в контейнер помещают образец массой 3 г и возвращают держатель в исходное положение. Наблюдают за образцом в рабочей камере с помощью смотрового зеркала.

Если образец самовоспламеняется, то следующее испытание производят при меньшей температуре, если не самовоспламеняется, то – при более высокой. Изменяя температуру в рабочей камере, находят такую минимальную температуру, при которой возникает пламенное горение образца при двукратном повторении испытаний, а при температуре на 10 °С ниже наблюдается два отказа.

За температуру самовоспламенения принимают среднее арифметическое двух температур, различающихся не более чем на 10 °С, при одной

из которых наблюдается самовоспламенение двух образцов, а при другой – два отказа.

Температура самовоспламенения пылей в осевшем состоянии всегда ниже, чем во взвешенном (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Сравнение температуры самовоспламенения аэрозолей
и аэрогелей

Вещество	Температура самовоспламенения, °С	
	аэрозоля	аэрогеля
Антрацен	960	470
Гидрохинон	800	515
Полиакриламид	410	240
Смола синтетическая К-18-2	890	340
Сополимер акриламида и винилбензилтриметиламмония хлорида	810	500
Сополимер акрилонитрила и винилпиридина	510	240

Изучение условий теплового самовозгорания пылевых отложений (аэрогелей) проводятся с целью разработки профилактических мероприятий, исключающих возможность возникновения и развития пожаров при хранении или транспортировании материалов. При этом в качестве параметров, характеризующих склонность аэрогелей к самовозгоранию определяют минимальную температуру окружающей среды, при которой для заданных формы и размеров пылевого отложения и условий теплообмена с внешней средой происходит самопроизвольное воспламенение материала (температура самовозгорания), а также время, в течение которого самовозгорание возникает (время индукции).

Способность аэрогелей к тепловому самовозгоранию определяют: кинетика процесса окисления материала кислородом воздуха, параметры, характеризующие структуру и теплофизические свойства вещества, условия теплообмена между пылевым отложением и окружающей средой.

Методы определения склонности аэрогелей к самовозгоранию основаны на оценке критических условий и определению таких характеристик,

которые в максимальной степени приближены к реальным условиям хранения или транспортирования дисперсных материалов.

В экспериментах используют воздушный термостат с рабочей камерой объемом не менее 40 дм³, позволяющий поддерживать постоянную температуру в интервале от 60 до 250 °С с погрешностью не более 3 °С. Образцы исследуемого материала помещают в корзиночки кубической формы из металлической сетки с размерами ребер 35, 50, 70, 100, 140 и 200 мм. Вместо корзиночек кубической формы можно применять цилиндры с диаметром равным высоте. Корзиночки с образцами подвешиваются в центре воздушного термостата, температуру в котором поддерживают постоянной при помощи терморегулятора. В рабочей зоне термостата (где находится корзиночка) колебание температуры воздуха не должно превышать 3 °С. Контроль за температурным режимом при испытании осуществляется при помощи термопар из хромель-алюмелевой проволоки с диаметром рабочего слоя не более 0,8 мм.

Каждую корзиночку снабжают тремя термопарами для измерения температуры в центре, на поверхности и в окружающем пространстве на расстоянии 30 мм от рабочего слоя термопары, расположенного на поверхности корзиночки.

Плотность волокнистых и сыпучих веществ при укладке в корзиночку должна по возможности соответствовать реальной кажущейся плотности исследуемого вещества.

Для каждого размера корзиночек определяют минимальную температуру окружающей среды, при которой наблюдается самовозгорание. За эффект самовозгорания принимают повышение температуры в центре образца до величины 400-500 °С. Временем задержки самовозгорания считают период времени от момента выравнивания показаний термопар, установленных в центре образца и на поверхности корзиночки, до момента начала резкого повышения температуры или до момента появления в центре образца тления.

Начинают эксперименты с образцами, помещенными в самые маленькие корзиночки при температуре в воздушном термостате, равной температуре тления. При самовозгорании образца в следующем опыте температуру термостата понижают на 10 °С, в отсутствие самовозгорания – повышают на 10 °С. Опыты продолжают до тех пор, пока не будут найдены две температуры среды, различающиеся на 10 °С, при большей из которых самовозгорание происходит, а при меньшей – нет. Для заданного

размера корзиночки за температуру самовозгорания принимают температуру воздуха в термостате, равную среднеарифметическому значению этих двух температур. За период индукции самовозгорания принимают продолжительность эксперимента, при котором наблюдалось самовозгорание.

Опыты со всеми размерами корзиночек проводятся аналогичным способом.

Продолжительность выдержки исследуемых образцов в воздушном термостате при отсутствии эффекта самовозгорания для корзиночек с размерами ребра 35, 50, 70, 100, 140 и 200 мм должно соответственно составлять: 6, 12, 24, 48, 96 и 192 ч.

Полученные для различных размеров образцов экспериментальные значения минимальной температуры воздушной среды в термостате при самовозгорании и времени задержки самовозгорания обрабатывают в виде графиков, построенных в логарифмических координатах в соответствии с уравнениями:

$$\lg t_c = A_p + n_p \cdot \lg s, \quad (8.11)$$

$$\lg t_c = A_b - n_b \cdot \lg \tau, \quad (8.12)$$

где: t_c – температура самовозгорания, °С; τ – время задержки самовозгорания, ч; s – удельная поверхность образца, 1/м; A_p , A_b , n_p , n_b – эмпирические константы.

Под величиной удельной поверхности понимают отношение геометрической поверхности образца к его объему.

В качестве примера рассмотрим результаты опытов по определению условий теплового самовозгорания хлопка. Экспериментальные данные сведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Зависимость температуры самовозгорания хлопка от удельной поверхности образца и времени его нагревания

Размер ребра куба, м	Удельная поверхность, 1/м	Температура самовозгорания, °С	Время до самовозгорания, ч
0,035	172,2	212	1,5
0,050	120,0	202	2,3

Глава 8. Характеристики горения аэрогелей и аэрозолей

0,070	85,7	193	4,95
0,100	59,5	182	17,0
0,140	42,8	173	36,0
0,200	30,0	163	81,0

Результаты графической обработки экспериментальных данных показаны на *рис. 8.27* и *8.28*.

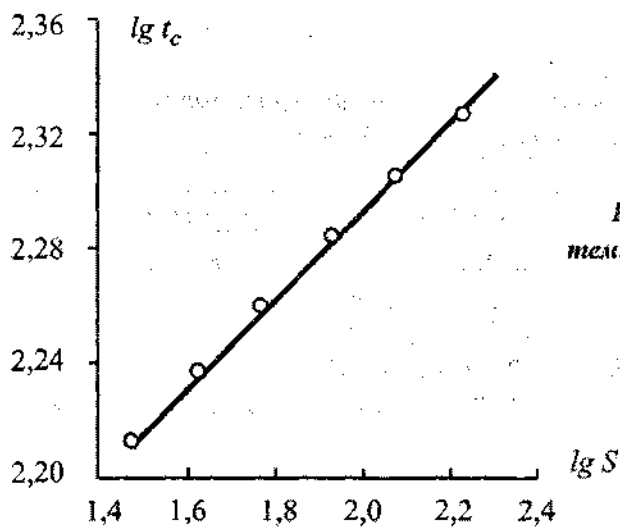


Рис. 8.27. Зависимость температуры самовозгорания хлопка от удельной поверхности образца

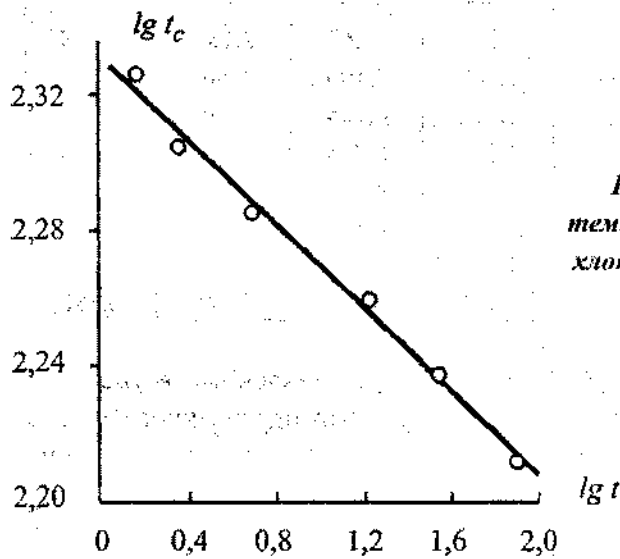


Рис. 8.28. Зависимость температуры самовозгорания хлопка от времени задержки самовозгорания

Обработка приведенных экспериментальных данных позволила получить для хлопка условия самовозгорания в виде уравнений:

$$\lg t_c = 1,996 + 0,148 \cdot \lg s$$

$$\lg t_c = 2,334 - 0,061 \cdot \lg \tau$$

Константы уравнений (8.11) и (8.12), определяющие условия самовозгорания некоторых азрогелей, приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Значения параметров, определяющих критические условия самовозгорания веществ

Вещество	Константы уравнений (8.11) и (8.12)			
	A_p	n_p	A_b	n_b
1	2	3	4	5
Гранитоль	1,307	0,390	2,160	0,150
Ионнообменная смола СТ № 30	2,146	0,106	2,350	0,048
Ледерин	1,174	0,470	2,210	0,180
Лигнин	1,749	0,232	2,302	0,329
Уголь марки АУП	1,943	0,207	2,238	0,134
Краситель дисперсный бордо	2,046	0,073	2,268	0,100
Зеленый пигмент	1,900	0,150	—	—
Краситель голубой 4 «З»	1,793	0,167	2,181	0,178
Краситель кубозоль «Серый С»	2,009	0,100	2,340	0,225
Витамин В ₂	1,716	0,184	2,140	0,300
Полимицин	1,762	0,275	2,332	0,208
Гетерополисахарид	1,357	0,391	2,171	0,123
Дрожжи кормовые	1,867	0,184	2,254	0,078
Мука ржаная	1,815	0,235	2,360	0,130
Торф фрезерный	1,781	0,264	2,396	0,180

Константы уравнений (8.11) и (8.12), представленные в табл. 8.4, позволяют с достаточной для практики точностью прогнозировать условия самовозгорания для размеров и формы насыпей и упаковок, не слишком отличающихся от тех, которые были использованы в лабораторных экспериментах.

Литература, использованная при подготовке учебника

1. А. Н. Баратов. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
2. Е. Т. Денисов, В. В. Азатян. Ингибирование цепных реакций. – Черногоровка: Институт структурной макрокинетики, 1997. – 268 с.
3. А. Д. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 427 с.
4. А. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. – М.: Изд. МГУ, 1957. – 442 с.
5. В. И. Блинов, Г. Н. Худяков. Диффузионное горение жидкостей. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – 208 с.
6. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. – М.: Изд. Наука, 1965. – 739 с.
7. А. Я. Корольченко. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
9. В. И. Горшков. Самовозгорание веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 2003. – 446 с.
10. А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004. – ч. I – 713 с.; ч. II – 774 с.

Корольченко Александр Яковлевич

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

Редактор *О.В. Бубнова*
Компьютерная верстка *О.А. Разумова*

Издательство «Пожнаука»
109052, Москва, ул. Смирновская, д. 1а
Тел. (495) 918-03-11, 918-03-60
E-mail: firescience@pisem.net

Подписано в печать 16.07.2007. Формат 70x100 1/16.
Печать офсетная. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 16,63.
Тираж 1000 экз. Заказ №

Отпечатано в ООО «БИОТА»
115487, Москва, ул. 2-й Нагатинский пр., д. 6, стр. 8